Ein Beitrag

zur Kenntnis der Chinolinsulfosäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu vertheidigen

am 18. Januar 1893

von

L. BERNDT

aus Pasewalk.

Opponenten:

Hans Minck, Chemiker.
Conrad Kroecker, Dr. phil.
Otto Dumont, Dr. med.

Berlin 1893.
Druck von A. Ostrowski, Berlin C.,
Gertraudtenstrasse 23.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0216

I. Theoretischer Theil.

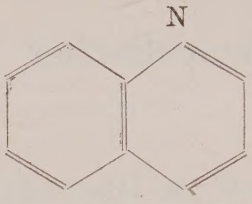
Die von Gerhardt[1]) im Jahre 1842 gemachte Entdeckung, dass das Chinin, Cinchonin und Strychnin[2]) unter dem Einfluss von Aetzkali sich in dieselbe Base, das Chinoilin oder Chinoleïn[3]) — unser heutiges Chinolin — verwandeln, war von grundlegender Bedeutung einmal für die Kenntnis der Alkaloïde, insofern, als sie einen inneren Zusammenhang mehrerer feststellte und so zuerst helles Licht in dies bisher dunkle Gebiet warf, dann aber auch dadurch, dass sie uns eine neue Base, das Chinolin, lieferte.

Die später von Butlerow und Wischnegradsky[4]) angestellten Versuche ergaben, dass beim Schmelzen des Chinins mit Kaliumhydroxyd der Methylaether des p-Oxychinolins entsteht, während Cinchonin unter denselben Bedingungen Chinolin liefert, woraus hervorgeht, dass Chinin als ein p-methoxyliertes Cinchonin aufzufassen ist. Somit war Gerhardt's Beobachtung, dass Cinchonin die besten Ausbeuten lieferte, leicht erklärt.

Zu grösseren Mengen dieser Base gelangte man jedoch erst, als es A. W. Hofmann[5]) gelungen war, das von Runge im Jahre 1834 unter den Destillationsprodukten des Steinkohlenteers gefundene Leukolin, welches allerdings nach Hoogewerff und van Dorp[6]) noch durch das isomere Isochinolin verunreinigt war, mit der obigen Base zn identifizieren. Man konnte nun für das Chinolin die Formel C_9H_7N feststellen, jedoch schlugen die Versuche, die Konstitution desselben zu ermitteln, lange Zeit hindurch fehl, bis es im Jahre 1879 gelang, dasselbe auf synthetischem Wege herzustellen. In schneller Reihenfolge

[1]) Gerhardt. A. 42, 310.
[2]) Ders. Rech. sur la classif. chim. de subst. org. p. 42.
[3]) Ders. A. 44, 279.
[4]) Butlerow und Wischnegradsky B. 12, 2094.
[5]) A. W. Hofmann A. 53, 427.
[6]) Hoogewerff und van Dorp. Rec. trav. chim. IV, 125—129.

kamen von Jahr zu Jahr neue Synthesen, welche alle die zuerst von Baeyer[1]) aufgestellte Constitutionsformel



bestätigten.

Fassen wir die Synthesen des Chinolins oder alkylierter Chinolinderivate näher ins Auge, um sie unter gemeinschaftliche Gesichtspunkte zu bringen, so können wir sie in zwei Klassen teilen. Einmal entstehen diese Körper durch Condensation des Anilins mit einem ungesättigtem Aldehyde bezw. Ketone der Formel $OCH\text{-}CR_1{=}CHR_2$ bezw. $RCO\text{-}CR_1{=}CHR_2$, das andere Mal aus dem o-Amidobenzaldehyd und einem Aldehyde oder Ketone der Formel $CH_2R\text{-}COH$ bezw. aus $C_6H_4NH_2COR$ und $CH_2R_1\text{-}COR_2$.

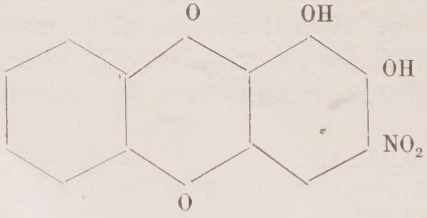
Erstere Synthese pflegen wir als die von Skraup bezw. von Doebner und von Miller, Engler und Riehm, Beyer, Königs u. s. w., letztere als die von Friedländer bezw. von Fischer und Kuzel, Geigy und Koenigs u. s. w. zu bezeichnen.

I. Die Skraup'sche und die mit dieser verwandten Chinolinsynthesen.

Die von Prud'homme[2]) angeregte und von H. Brunck ausgeführte Darstellungsweise des Alizarinblau aus Nitroalizarin, Glycerin und Schwefelsäure verlief nach C. Graebe's[3]) Untersuchungen nach folgender Gleichung:

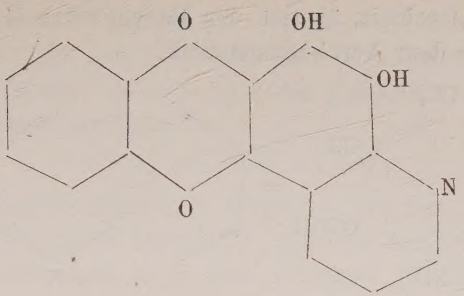
$$C_{14}H_7O_4.NO_2+C_3H_8O_3=C_{17}H_9NO_4+3H_2O+O_2,$$

sodass aus



entsteht

[1]) Baeyer. B. 12, 460; 12, 1320.
[2]) Prud'homme. Bull. de la soc. chim. de Paris. 1877. II. 62.
[3]) Graebe. B. 11, 522; 11, 1646; 12, 1416; A. 201, 335.



In derselben Weise müsste nun aus Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure Chinolin sich bilden, eine Folgerung, welche zuerst von Koenigs[1]) praktisch ausgeführt wurde; dasselbe entstand auch, jedoch waren die Ausbeuten so geringe, dass die Synthese nicht verwertbar schien. Der Grund lag offenbar, wie auch schon Graebe beim Alizarinblau nachgewiesen hatte, in der oxydierenden Wirkung der beiden freien Sauerstoffatome, sodass man vor allen Dingen auf die Entfernung dieser bedacht sein musste. Dies war der Fall, sobald man für Nitrobenzol die betreffende Amidoverbindung, das Anilin, anwandte und in der That bestätigte ein Versuch diese Voraussetzung. Die besten Ausbeuten lieferte dabei ein Gemenge von Nitrobenzol mit Anilin, wie Skraup[2]) zuerst nachwies, nachdem Koenigs[3]) infolge obiger Veröffentlichungen auf eine weitere Verfolgung der von ihm und Skraup gleichzeitig gefundenen Synthese verzichtet hatte.

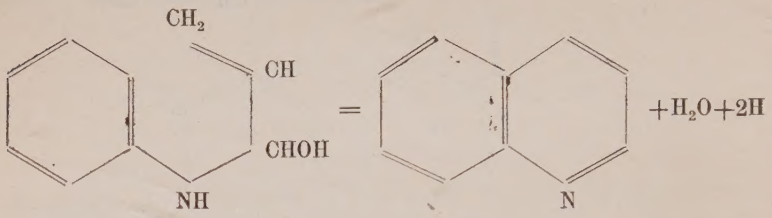
Der Vorgang bei der Skraup'schen Synthese ist leicht zu verstehen, wenn wir uns einmal daran erinnern, dass Glycerin unter dem Einfluss von Schwefelsäure in Acroleïn,

$$CH_2{=}CH\text{-}CHO$$

und Wasser zerfällt, sodann aber auch daran, dass Koenigs aus Allylanilin[3]) $C_6H_5.NHC_3H_5$, indem er es über erhitztes Bleioxyd leitete, sowie aus Acroleïnanilin[1]) durch trockene Destillation

[1]) Koenigs. B. 13, 911.
[2]) Skraup. Mon. f. Chem. 1,316; 2, 139.
[3]) Koenigs B. 12, 453.

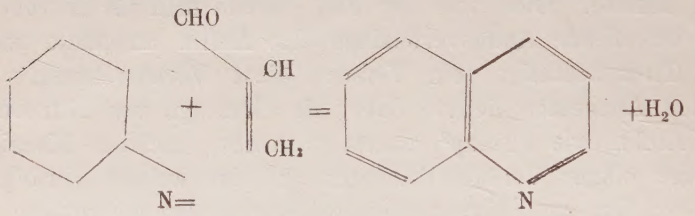
Chinolin (7%) erhielt, ähnlich der Baeyer'schen Gewinnung des Picolins[1]) aus dem Acroleïnammoniak.



Wie wirkt nun aber das Nitrobenzol, durch dessen Zusatz allein die Ausbeuten so sehr verbessert werden?

Einmal sicher oxydierend, um den frei werdenden Wasserstoff in Wasser umzuwandeln, dann nimmt es aber auch an der Chinolinbildung teil, indem es selbst reduziert wird.[2])

Wollen wir diesen Vorgang durch eine Formel ausdrücken, so müssen wir uns dreimal den aus zwei Molekülen Anilin und einem Molekül Nitrobenzol entstehenden Rest C_6H_5N mit Acroleïn unter Wasserabscheidung zusammentretend denken:



Die Skraup'sche Synthese ist von allgemeiner Gültigkeit[3]) und lässt sich auch zur Darstellung alkylirter Chinoline überall da anwenden, wo das Alkyl in den Benzolkern eingefügt werden soll. So liefern o-, m- und p-Toluidin o-, m- und p-Methylchinolin[4]), jedoch kann aus dem m-Toluidin auch das ana-Methylchinolin erhalten werden, sobald der zur Methylgruppe in p-Stellung befindliche Platz durch ein Chloratom ersetzt wird; nach Ausführung der Synthese wird dies Chloratom sodann vermittelst Jodwasserstoff eliminiert.[5])

[1]) Baeyer. A. 155, 281.
[2]) Skraup. B. 15, 893.
[3]) Schlosser und Skraup: Mon. f. Ch. 2, 518.
[4]) Skraup ebd. 2,153,158; 3,381; Skraup und Brunner ebd. 7, 139.
[5]) Gattermann und Kaiser B. 18, 2603, 3245.

In derselben Weise ist aus dem as-m-Xylidin das o-p-Dimethylchinolin[1]), aus dem p-Xylidin das o-ana-Dimethylchinolin[2]), aus dem as-o-Xylidin das m-p- oder das p-ana-Dimethylchinolin[3]) und aus dem Pseudocumidin,

$$CH_3:CH_3:CH_3:NH_2 = 1:2:4:5,$$

das o-p-ana-Trimethylchinolin[4]) dargestellt worden.

Es ist nicht einmal notwendig, die freien Amidoverbindungen anzuwenden, ebensogut kann man die Salze gebrauchen, so erhielt Skraup[5]) die Oxyphenole vermittelst der Amidophenolchlorhydrate, das Phenanthrolin sogar direkt aus dem Zinndoppelsalz des Phenylendiamins.

Zum Gelingen einer jeden Synthese ist, wie aus obiger Formel leicht ersichtlich, nur notwendig, dass eine der beiden o-Stellungen der Amidogruppe frei ist, da sonst der Pyridinring nicht an den Benzolring angeschlossen werden kann.

Als Oxydationsmittel kann in allen Fällen das Nitrobenzol angewendet werden, jedoch gelingen die Synthesen in derselben Weise, wenn man die der Amidoverbindung entsprechende Nitroverbindung nimmt.[5]) Ob bei Anwendung von Nitrobenzol neben dem alkylierten Chinolin noch reines Chinolin gebildet wird, lässt Skraup offen, glaubt es jedoch annehmen zu dürfen, da beim Erhitzen von m-Nitrobenzoesäure, Anilin, Glycerin und Schwefelsäure neben viel Chinolin auch kleine Mengen von „Chinolinbenzoecarbonsäure" entstehen.[5]) Erst einige Jahre später wies Metzger[6]) die Unrichtigkeit dieser Ansicht nach, da er aus p-Dibromanilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure kein Chinolin erhielt, obwohl fast sämtliches Nitrobenzol in Reaktion getreten war, sodass wir hierin einen vollkommenen Beweis der von Doebner und von Miller[7]) und von La Coste[8]) ausgesprochenen Ansicht haben, nach welcher bei den Chinolin-

---

[1]) Behrend. B. 17, 2716.

[2]) Loth. Meyer B. 18, 2903; Behrend B. 18, 3165; Lellmann und Alt. A. 237, 307.

[3]) Behrend. B. 17, 1489.

[4]) Behrend. B 18, 376.

[5]) Skraup. B. 15, 893.

[6]) Metzger. B. 17, 188.

[7]) Doebner und von Miller. B. 15, 2815.

[8]) La Coste B. 15,558.

synthesen hauptsächlich, in manchen Fällen ausschliesslich, der Amidokörper in Reaktion tritt, während dem Nitrobenzol bezw. dem Nitrokörper eine vorwiegend oxydierende Wirkung zukommt.

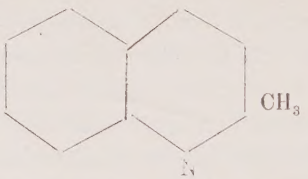
Wie wir gesehen haben, konnten wir bisher Alkoholradikale nur in den Benzolring einführen; wollen wir im Pyridinring substituieren, so müssen wir offenbar statt des Glycerins oder besser statt des in Wirkung tretenden Acroleïns ein alkyliertes Acroleïn anwenden.

Diese Idee liegt der Doebner- und von Miller'schen Synthese zu Grunde.

Bei ihren Versuchen, die Skraup'sche Synthese auch auf einen zweiatomigen Alkohol z. B. Glycol auszudehnen — die bisherigen Einwirkungen desselben auf Anilin erstreckten sich fast immer nur auf den Ammoniakrest des letzteren[1]) — gelangten die genannten Forscher zu einer neuen Base, dem Chinaldin.[2]) Dieselbe gab bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure Nitrochinolincarbonsäure (Beweis für eine Methylgruppe) und bei einer solchen mit Kaliumpermanganat Acetylanthranilsäure, d. i. Acetorthoamidobenzoesäure[3]) =

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH\text{-}CO.CH_3\ (1) \\ COOH\ (2) \end{matrix}$$

Nachdem Drewsen[4]) noch aus Orthonitrobenzylidenaceton durch Reduktion dieselbe Base erhalten hatte, konnte nicht mehr bezweifelt werden, dass ihr die Constitution eines α-Methylchinolins zukommt



Da nun aber Glycol unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel, Wasser, Aldehyd und Krotonaldehyd liefert[5]), lag die Vermutung nahe, dass es bei vorstehender Reaktion auch der Krotonaldehyd ist, welcher mit Nitrobenzol und Anilin in

[1]) A. W. Hofmann. Jahresb. 1858, 352; 1859, 387. Doebner. B. 12, 810.
[2]) Doebner und von Miller. B. 14, 2812.
[3]) Doebner und von Miller. 15, 3075.
[4]) Drewsen B. 16, 1953.
[5]) Nevolé. Bull. soc. chim. 25, 289.

Wechselwirkung tretend, die Base erzeugt nach der Gleichung:

$$C_4H_6O+C_6H_7N+O=C_{10}H_9N+2H_2O,$$

besonders, da diese Auffassung in einer zweiten Bildungsweise derselben Base aus Acetaldehyd eine gewichtige Stütze findet. War die genannte Vermutung eine richtige, so musste die bisher nur ungenügende Ausbeuten liefernde Chinaldinsynthese bei weitem glatter verlaufen, sobald man den Acetaldehyd durch starke Salzsäure zu Krotonaldehyd condensierte und gleichzeitig Anilin einwirken liess. Der Erfolg bestätigte diese Voraussetzung, und so stellen wir heute das Chinaldin ausschliesslich durch Erhitzen von $1^1/_2$ Teilen Paraldehyd 1 Teil, Anilin und 2 Teilen roher Salzsäure dar.[1])

Es kann jedoch nicht nur Salzsäure angewandt werden, sondern auch andere concentrierte Mineralsäuren, z. B., wenn auch mit geringerer Ausbeute, Schwefelsäure.

Ferner entsteht Chinaldin, wenn man an Stelle des Aldehyds Körper nimmt, welche diesen als Spaltungsprodukte liefern, wobei der letztere in statu nascendi zur Wirkung gelangt. So ist die Bildung mittels Glycols und Acetals hierauf zurückzuführen, ebenso dieselbe mit Anilinchlorhydrat und Milchsäure,[2]) da letztere nach Erlenmeyer's[3]) Beobachtung durch Schwefelsäure in Aldehyd und Ameisensäure zerlegt wird.

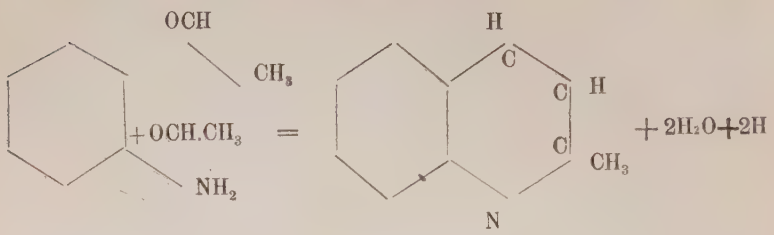
Es ist mithin diese Bildungsweise des Chinaldins vollkommen analog der von Baeyer entdeckten Synthese des Picolins aus Acroleïnammoniak[4]) und des Collidins (Aldehydins) aus Aldehydammoniak, welch' letztere Reaktion der genannte Forscher[5]) ebenfalls als auf der Bildung von Krontonaldehyd beruhend erklärte, sowie der von uns oben angeführten Skraup'schen Synthese, besonders da wir den Krotonaldehyd leicht als ein methyliertes Acroleïn betrachten können:

$$CH_2 : CH.CHO = \text{Acroleïn.}$$
$$CH_3.CH : CH.CHO = \text{Krotonaldehyd.}$$

Diese Reaktion unterscheidet sich wesentlich von den

[1]) Doebner und von Miller. B. 16, 2464.
[2]) Wallach und Wüsten. B. 16, 2007.
[3]) Erlenmeyer, Zeitsch. f. Ch. 1868, 343.
[4]) Baeyer. B. 2, 355. A. 155, 281.
[5]) Baeyer und Ador. B. 1, 189. A. 155, 294; Baeyer B. 2. 398.

bisher bekannten dadurch, dass jedes Oxydationsmittel fehlt. Es spaltet sich sogar Wasserstoff ab:



welcher bei Gegenwart eines Oxydationsmittels wie Nitrobenzol zu Wasser oxydiert werden kann, sich hier aber nicht in freiem Zustande entwickelt, sondern zu Reduktionswirkungen verbraucht wird. So entstehen als Nebenprodukte Monoaethylanilin und Tetrahydrochinaldin [1])

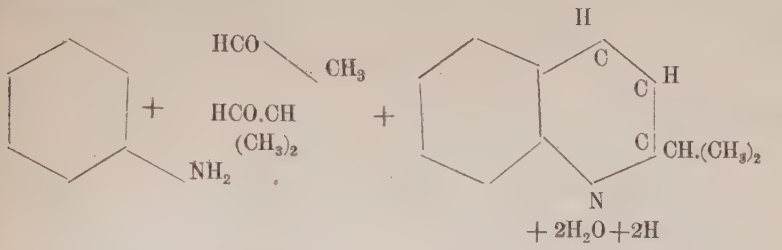
In derselben Weise entsteht aus Zimmtaldehyd d. h. dem phenylierten Acrolein, $C_6H_5.CH:CH.CHO$, Phenylchinolin[2]); auch in diesem Falle ist die α-Stellung durch Oxydation leicht nachzuweisen, da Benzoylanthranilsäure[3]) entsteht:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH.CO.C_6H_5\ (1)\\COOH\ (2)\end{matrix}$$

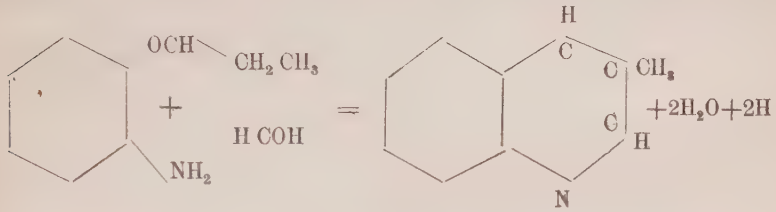
Die Doebner- von Miller'sche Synthese ist vieler Umänderungen fähig, so kann man ein Gemisch von Acetaldehyd mit höheren Homologen desselben anwenden, wobei sich dann neben Chinaldin bisubstituierte Chinoline und höhere α-Chinoline bilden und zwar Chinaldin aus zwei Mölekülen Acetaldehyd, bisubstituierte Produkte aus zwei Molekülen des höheren Aldehyds und höhere α-Derivate aus dem Gemisch beider. Nehmen wir nun einen Aldehyd, der an sich nicht zur Chinaldinbildung befähigt ist,[4]) z. B. den Isobutylaldehyd, so kann neben

[1]) Doebner und von Miller. 17, 1698.
[2]) Doebner und von Miller. B. 16, 1664; Grimeaux: Compt. rend. 96, 584
[3]) Doebner und von Miller. 18, 1902; 19, 1194.
[4]) Kahn. B. 18, 3372.

Chinaldin nur noch ein höheres α-Chinolin, das α-Isopropylchinolin, entstehen:[1])

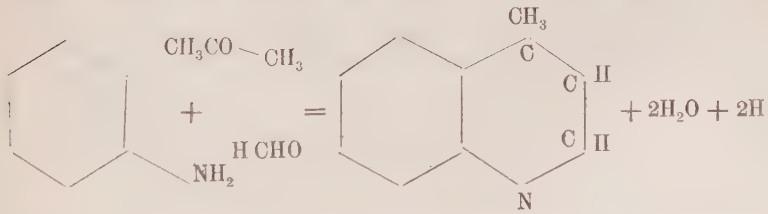


Um diese Synthese auch auf die andern Stellungen des Pyridinrings auszudehnen, ist es nur notwendig, Methylal (Formaldehyd) anzuwenden; so gelangen wir zum β-Methylchinolin,[2]) wenn wir ein Gemisch desselben mit Propionaldehyd nehmen.



Dasselbe war identisch mit dem Destillationsprodukt der β-Methylchinolincarbonsäure.[3])

Ersetzen wir den Propionaldehyd in letzterer Synthese durch Aceton, so gelangen wir zum γ-Methylchinolin:[4])



Aus allen diesen Synthesen geht hervor, dass nur diejenigen Homologen des Acetaldehyds sich zu Alkylacroleïnen condensieren können, welche die Atomgruppe R. CH_2. CHO d. h. die Aldehyd

[1]) Von Miller. B. 20, 1908.
[2]) Von Miller und Kinkelin. B. 20, 1916.
[3]) Doebner und von Miller. B. 17, 1750. Doebner B. 18, 1640.
[4]) Beyer, Journ. f. pr. Ch. 33, 393.

gruppe in Verbindung mit dem Radikal eines primären Alkohols, R. CH_2, enthalten, da nur solche Aldehyde der in der Gleichung:

$$R\,CH_2\,CH\,\boxed{O} + RC\,\boxed{H_2}\,CHO =$$
$$R\,CH_2\,CH : CR\,CHO + H_2O$$

ausgedrückten Reaktion fähig sind.

In der That gelingt nach den bisherigen Versuchen [1]) die Chinaldincondensation bei allen Homologen des Acetaldehyds mit primärem Alkoholradikal, während die Aldehyde mit secundärem Alkoholradikal z. B. Isobutylaldehyd keine Chinolinbasen liefern, sondern in anderer Richtung wirken. Die bisher zu diesen Synthesen angewandten Aldehyde sind aus dem beigefügten Schema ersichtlich.

Aldehyd.	Condensationspunkt	Chinolin.
$HCO\,CH_3$	$\begin{array}{c} CH\,CH_3 \\ \Vert \\ HCO\,CH \end{array}$	$C_6H_4 < \begin{array}{c} N : C\,CH_3 \\ \vert \\ CH : CH \end{array}$
$\begin{array}{c} HCO\,CH_2 \\ \vert \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH\,C_2H_5 \\ \Vert \\ HOC\,C\,CH_3 \end{array}$	$C_6H_4 < \begin{array}{c} N : C\,C_2H_5 \\ \vert \\ CH : C\,CH_3 \end{array}$
$\begin{array}{c} HCO\,CH_2 \\ \vert \\ C_2H_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH\,C_3H_7 \\ \Vert \\ HCO\,C\,C_2H_5 \end{array}$	$C_6H_4 < \begin{array}{c} N : C\,C_3H_7 \\ \vert \\ CH : C\,C_2H_5 \end{array}$
$\begin{array}{c} HCO\,CH_2 \\ \vert \\ C_3H_7 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH\,C_4H_9 \\ \Vert \\ HCO\,C\,C_3H_7 \end{array}$	$C_6H_4 < \begin{array}{c} N : C\,C_4H_9 \\ \vert \\ CH : C\,C_3H_7 \end{array}$
$\begin{array}{c} HCO\,CH_2 \\ \vert \\ C_5H_{11} \end{array}$	$\begin{array}{c} CH\,C_6H_{15} \\ \Vert \\ HCO\,C\,C_5H_{11} \end{array}$	$C_6H_4 < \begin{array}{c} N : C\,C_6H_{13} \\ \vert \\ CH : C\,C_5H_{11} \end{array}$
	$\begin{array}{c} CH\,C_6H_5 \\ \Vert \\ HOC\,CH \end{array}$	$C_6H_4 < \begin{array}{c} N : C\,C_6H_5 \\ \vert \\ CH : CH \end{array}$

Der Doebner- von Miller'schen Synthese schliesst sich die von Beyer eng an.

Bei seinen Forschungen über Indol [2]) entdeckte derselbe, dass Aethylidenaceton mit Anilin sich zu einem Chinolin con-

[1]) Doebner und von Miller. B 17, 1713.
[2]) Beyer, Journ. f. prakt. 33, 393.

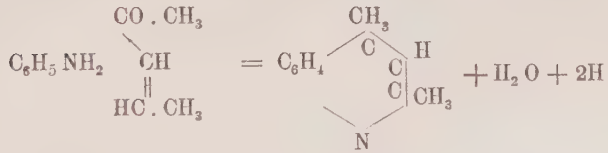
densiert. Da nun nach Claisen ersteres aus Acetaldehyd und Aceton sich bildet, so musste dasselbe Chinolinderivat entstehen, wenn man auf Anilin die beiden obigen Körper einwirken liess. Durch den Nachweis, dass der Synthese dieser Base ein Condensationsprodukt des Aldehyds mit Aceton zu Grunde liegt, war die Frage nahe gelegt, ob nicht alle diejenigen Condensationsprodukte von Aldehyden mit Ketonen, in welchen man Ketone der Acrylsäurereihe vermuten durfte, mit aromatischen Amidokörpern Chinolindervate liefern würden. Die Versuche bejahten dieselbe und eröffneten die Aussicht auf die Synthese einer grossen Reihe von Chinolinkörpern. Je nach der Anwendung anderer Amidokörper an Stelle des Anilins, anderer Aldehyde an Stelle des Acetaldehyds und anderer Ketone an Stelle des Acetons entstanden verschiedenartige Chinolinderivate, wie es in den nebenstehenden Formeln zum Ausdruck kommt:

$$\text{I. } \mathrm{H.\,C\,H\,O + C\,H_3.\,C\,O.\,C\,H_3 =}$$
$$\mathrm{C\,H_2 : C\,H.\,C\,O.\,C\,H_3 + H_2\,O =}$$

Methylenaceton giebt das schon oben erwähnte γ-Methylchinolin = Cincholepidin.

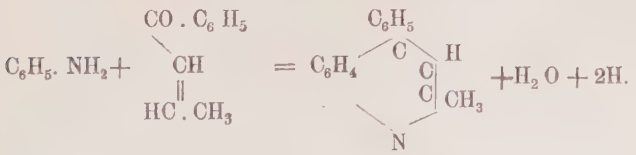
$$\text{II. } \mathrm{CH_3 . CHO + CH_3 . CO . CH_3 =}$$
$$\mathrm{CH_3 . CH : CH . CO . CH_3 + H_2O =}$$

Aethylidenaceton giebt α-γ- Dimethylchinolin:



$$\text{III. } \mathrm{CH_3 . CHO + CH_3 . CO . C_6\,H_5 =}$$
$$\mathrm{CH_3 . CH : CH . CO\,C_6\,H_5 + H_2O =}$$

Aethylidenacetophenon giebt γ- Phenylchinaldin:

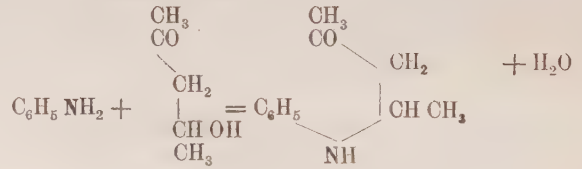


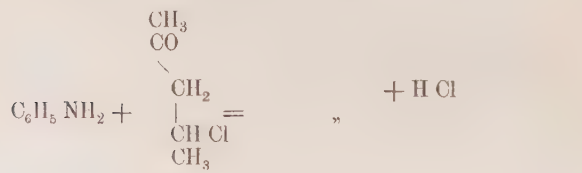
Es ergiebt sich hiernach eine vollständige Analogie dieser Synthese mit der Doebner- von Miller'schen, denn auch bei dieser tritt das Formylkohlenstoffatom des Krotonaldehyds nicht in α-, sondern in die γ-Stellung zum Stickstoff.

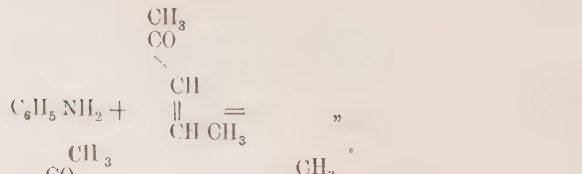
Es erübrigt noch einige Worte über die bei dieser Condensation sich bildenden Zwischenprodukte zu sagen.[1]) Als solche treten zunächst vielleicht aldolartige, jedenfalls aber, wie Claisen nachgewiesen hat, bei der Behandlung mit Salzsäure chlorhaltige Zwischenprodukte auf:

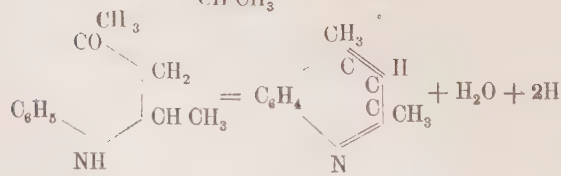
$$X.COH+CH_3.CO.X=X.CH.OH.CH_2.COX$$
$$X.COH+CH_3.COX+HCl=X.CHCl.CH_2.COX+H_2O.$$

Durch die Constitution der entstehenden Chinolinderivate ist erwiesen, dass das Ketonsauerstoffatom des ungesättigten Ketons oder vielmehr der erwähnten Zwischenprodukte in die o-Stellung des aromatischen Amins eingreift. Diesem Vorgange geht aber wohl sehr wahrscheinlich die Bildung eines anilidartigen Körpers voraus, der dann im weiteren Verlauf der Reaktion in ein Chinolinderivat übergeht. Auf die Bildung des Dimethylchinolins angewendet würde die Reaktion durch folgende Formeln auszudrücken sein:







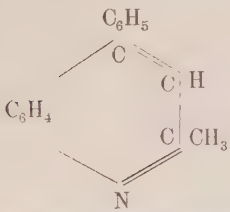


[1]) Beyer. B. 20, 1767.

Fasst man die in diesen angenommenen Aldolketone näher ins Auge, so kann man sie als Hydroprodukte von β-Diketonen auffassen, so z. B. des hypothetische $CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CO . CH_3$ als den Alkohol des Acetylacetons, $CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3$, welches von Combes[1]) dargestellt ist. Mit Recht darf man bei den Körpern vom Typus des letzteren eine um so grössere Befähigung zur Chinolincondensation voraussetzen, als sie die zwei zu eben dieser Synthese überflüssigen Wasserstoffatome nicht enthalten, welche, wie wir oben gesehen haben, nur zur Bildung der lästigen Nebenprodukte führen [2])

So ergab Benzoylaceton mit Anilin zuerst das betreffende Anilid, welches sich sodann mit Schwefelsäure leicht condensierte:

$$C_6H_5\ CO\ CH_2\ CO\ CH_3 + C_6H_5NH_2 =$$
$$C_6H_5\ N{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\ CH_2\ CO\ C_6H_5 + H_2O$$

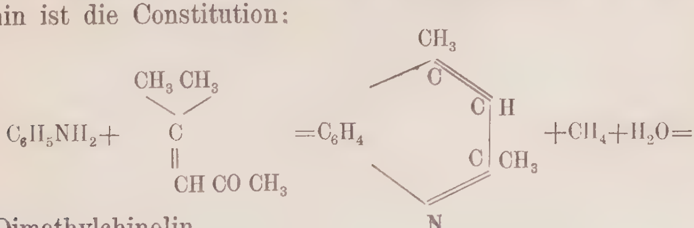


= γ-Phenylchinaldin.

Zu denselben α-γ-Derivaten gelangt man nach Engler und Riehm[3]) auch, wenn man reines Aceton unter dem Einfluss von Salzsäure auf Anilin wirken lässt. Da sich nun aber zwei Moleküle Aceton zu Mesityloxyd condensieren:

$$2\ CH_3\ CO\ CH_3 = CH_3\ \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} : CH\ CO\ CH_3 + H_2O$$

und dieselbe Base entsteht, wenn man Mesityloxyd auf Anilin einwirken lässt, so ist dieses als Zwischenprodukt erwiesen. Mithin ist die Constitution:



α-γ-Dimethylchinolin.

[1]) Combes. B. 20. R. 12.
[2]) Doebner und von Miller. B. 17, 1698.
[3]) Engler und Riehm. B. 18, 2245.

In derselben Weise entsteht bei Anwendung von Acetophenon α-Methyl-γ-Phenylchinolin.

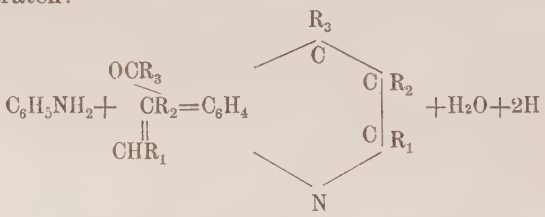
Wir haben bisher, wenn wir auf alle behandelten Synthesen kurz noch einen Rückblick werfen α-, β-, γ-, α-β- und α-γ-Alkylchinoline erhalten, sodass uns nur noch β-γ und α-β-γ Chinolin fehlen.

Zu ihrer Darstellung müssen wir uns noch einmal die allgemeine Formel der Beyer'schen Synthese vergegenwärtigen, da sich aus derselben die Bildungsweise von selbst ergiebt.

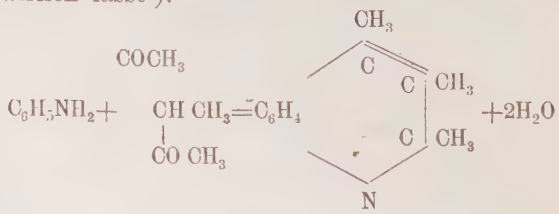
Die Aldehyde und Ketone erzeugten folgende Condensationsprodukte:

$$R.CHO+R_2\,CH_2\,CO\,R_3=R_2\,C\,CO\,R_3$$
$$\|$$
$$CH\,R_1 \quad +H_2O$$

welche weiter mit Anilin in nachstehender Weise in Wechselwirkung traten:



Das β-γ-Dimethylchinolin ist auf diesem Wege noch nicht dargestellt worden, jedoch müsste es sich aus Formaldehyd (Methylal), Methylaethylketon und Anilin bilden; das α-β-γ-Trimethylchinolin dagegen erhält man leicht, wenn man in die CH_2-Gruppe des Acetylacetons durch Natrium und Jodmethyl noch ein Methylradikal einführt und diesen Körper dann auf Anilin einwirken lässt[1]):



Es braucht wohl nicht weiter ausgeführt zu werden, dass ebenso wie bei der Skraup'schen Synthese auch bei allen

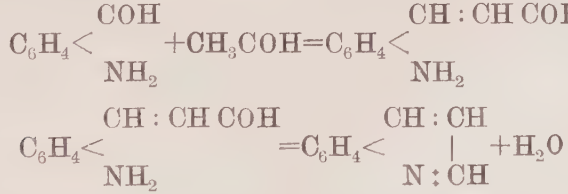
[1]) Combes. Compt. rend. 106, 142.

folgenden statt des Anilins dessen Homologe, Toluidin, Xylidin u. s. w., angewendet werden können, sodass sich hier unsern Blicken eine grosse Zahl von gleichzeitig im Benzol- und Pyridinring substituierten Chinolinderivaten erschliesst, welche zum grössten Teil noch der Darstellung harren. So erhielten Doebner und von Miller, um nur ein Beispiel anzuführen, aus dem Pseudocumidin, $C_6H_2(CH_3)_3 . NH_2$, ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 5$) Das o-p-ana-Trimethylchinaldin.[1])

II. Die Friedländer'sche und die mit ihr verwandten Chinolinsynthesen.

Von bei weitem untergeordneter Bedeutung wie die oben behandelten Synthesen ist diejenige von Friedländer schon ganz allein deshalb, weil das Ausgangsmaterial derselben, der o-Amidobenzaldehyd, viel schwieriger darzustellen und zu beschaffen ist.

Friedländer[2]) selbst verfuhr in der Weise, dass er zu einer wässrigen Lösung von o-Amidobenzaldehyd etwas Acetaldehyd und einen Tropfen Natronlauge setzte, kurze Zeit auf 40—50° erwärmte und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure den überschüssigen Acetaldehyd verjagte. Er erhielt beim Uebersättigen mit Natronlauge eine starke Trübung und einen intensiven Geruch nach Chinolin. Der Vorgang war hierbei der, dass sich aus Acetaldehyd und o-Amidobenzaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge zunächst o-Amidozimmtsäurealdehyd bildete, wie solcher auch von Claisen[3]) nachgewiesen wurde, welcher dann spontan unter Wasserabspaltung in Chinolin überging:



Die Bildung jenes Zwischenproduktes wird zur Genüge auch schon durch die von Baeyer und Drewsen[4]) aufgefundene

[1]) Doebner-von Miller. B. 17, 1710; Panajatow. B. 20,32.
[2]) Friedländer B. 15, 2572.
[3]) Claisen. B. 14, 2468.
[4]) Baeyer und Drewsen. B. 16, 2207.

Darstellungsweise des Chinolins aus o-Nitrozimmtaldehyd durch Reduktion erwiesen.

Weitere Untersuchungen[1]) zeigten, dass nicht nur Acetaldehyd in dieser Weise reagiert, sondern eine ganze Reihe von Aldehyden und Ketonen. Derartige Verbindungen entstehen allgemein nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{<}{COH \atop NH_2} + \begin{|}{CH_2-R_2 \\ CO-R_1} = C_6H_4\begin{<}{CH:CR_2 \\ N:CR_1} + 2H_2O,$$

sodass also das Aldehydkohlenstoffatom des Fettaldehyds in α-Stellung zum Stickstoffatom tritt.

So ist es leicht ersichtlich, dass man bei der Einwirkung von Ketonen von der Form $CH_3.CO.R$ zu α-Substitutionsprodukten, bei der Einwirkung von Aldehyden von der Form $R.CH_2.COH$ zu β-Substitutionsderivaten des Chinolins gelangt. Als Condensationsmittel diente nach dem Vorgange analoger Umsetzungen in allen Fällen verdünnte Natronlauge, durch welche sich die Reaktion meist in der Kälte und in verdünnter wässriger Lösung bis zur Bildung des entsprechenden Chinolinderivates vollzog. Obwohl hierbei Zwischenprodukte nicht isoliert werden konnten, scheint es nach den Beobachtungen von Baeyer und Drewsen[2]) wahrscheinlich, dass die verdünnte Natronlauge zunächst die Entstehung eines aldolartigen Derivates des o-Amidobenzaldehyds bewirkt, welches dann durch Wasseraustritt in ein Chinolinderivat übergeht:

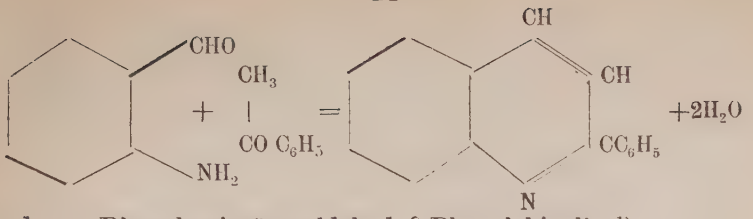
$$C_6H_4\begin{<}{COH \\ NH_2} + \begin{|}{CH_3 \\ COH} = C_6H_4\begin{<}{C(OH)H\,CH_2\,COH \\ NH_2}$$

Sicher ist erwiesen, dass o-Amidobenzylidenaceton als Zwischenprodukt entsteht, da Drewsen[3]) durch Reduktion mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung aus o-Nitrobenzylidenaceton direkt α-Methylchinolin erhielt.

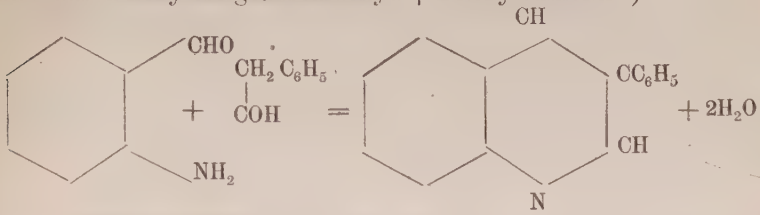
Ausser diesem sind noch dargestellt aus Acetophenon α-Phenylchinolin nach folgender Gleichung[4].)

---

[1]) Friedländer und Goehring. B. 16, 1833.
[2]) Baeyer und Drewsen. B. 15, 2856.
[3]) Drewsen. B. 16, 1953.
[4]) Friedländer und Goehring. B. 16, 1835.



und aus Phenylessigsäurealdehyd β-Phenylchinolin:[1])



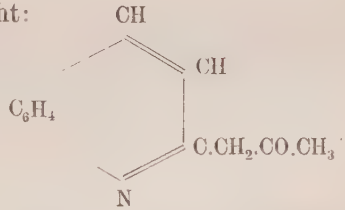
α-Methylchinolin wird nach Fischer und Kuzel[2]) aber auch gewonnen, wenn man o-Nitrocinnamylacetessigester,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\,CO\,CH_2\,CO\,CH_2\,COO\,C_2H_5\\NO_2\end{matrix}$$

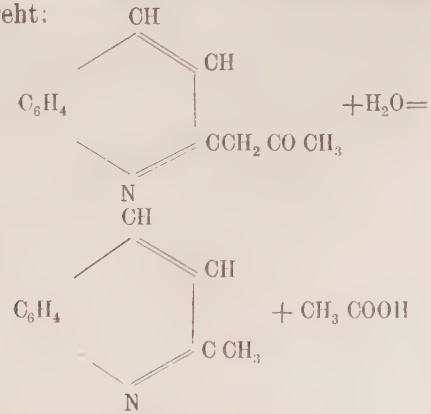
mit Zinnchlorür reduziert, während aus o-Nitrocinnamylaceton

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH.CO.CH_2.CO.CH_3\\NO_2\end{matrix}$$

erst α-Acetonylchinolin entsteht:



welches dann leicht durch Erhitzen auf 160—170° mit concentrierter Salzsäure oder 20% Schwefelsäure in α-Methylchinolin übergeht:

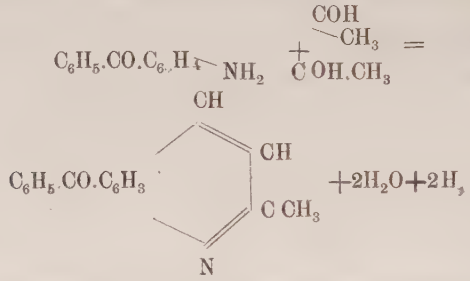


[1]) Friedländer und Goehring. B. 16,1835.

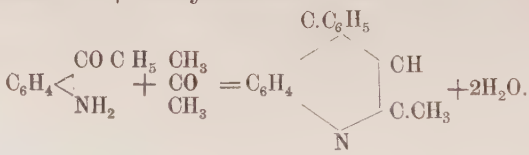
[2]) Fischer und Kuzel. B. 16, 163 und 166.

Die Friedländer'sche Methode beruht mithin auf einer Combination der von Claisen studierten Condensation von Aldehyden mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren einerseits und der von Baeyer entdeckten Synthese von Chinolinderivaten aus aromatischen o-Amidoaldehyden, -ketonen und -säuren andrerseits. Es mussten also, wenn sich auch das dem o-Amidobenzaldehyd entsprechende Keton, o-Amidobenzophenon, condensieren liess, γ-Derivate entstehen.

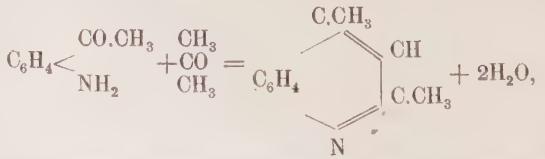
Derselbe bildete jedoch, wie Geigy und Koenigs[1]) fanden mit Acetaldehyd ein Harz und mit Paraldehyd der Doebner-von Miller'schen Synthese gemäss o-Benzoylchinaldin:



mit Aceton dagegen ging er unter dem Einfluss der Natronlauge quantitativ in γ-Phenylchinaldin über:



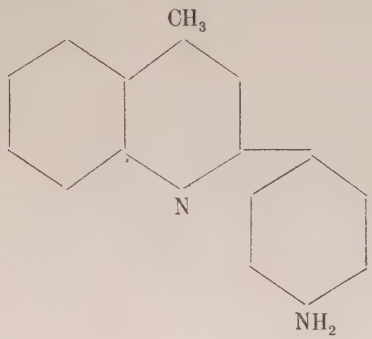
In derselben Weise wirkt, wie sich bei Fischers[2]) Flavanilinuntersuchungen ergab, das o-Amidoacetophenon: so geht dasselbe z. B. mit Aceton der Theorie gemäss glatt in α-γ-Dimethylchinolin über:



während mit Acetophenon α-Phenyl-γ-lepidin (**Flavolin**) entsteht. So gelang es ihm auch die Constitution des Flavanilins nachzu-

[1]) Geigy und Koenigs. B. 18, 2405.
[2]) Fischer. B. 15, 1500; 16, 68; 19, 1036; 17, 2925.

weisen, denn dasselbe bildete sich durch Condensation von o-Amidoacetophenon mit p-Amidoacetophenon, sodass es ein α-p-Amidophenyl-γ-lepidin ist:



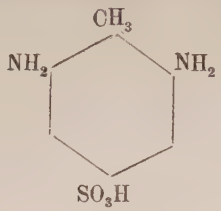
Weitere Chinolinderivate sind bisher nach der Friedländer'schen Methode nicht dargestellt werden.

Die von uns besprochenen Bildungsweisen von Chinolinderivaten erstreckten sich nur auf Alkylchinoline; es existieren jedoch noch eine Menge von Synthesen, welche sich mit der Gewinnung von Carbostyrilen, Hydroderivaten u. a. m. befassen, deren Behandlung uns aber hier zu weit führen würde. Es soll nur noch hinzugefügt werden, dass statt aller oben angewandten Amidokörper, z. B. statt des Anilins auch durch Halogene, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfo- u. a. Gruppen substituierte Aniline gebraucht werden können, sodass wir zwischen Halogen- und Oxychinolinen, Chinolincarbon- und -sulfosäuren u. s. w. zu unterscheiden haben.

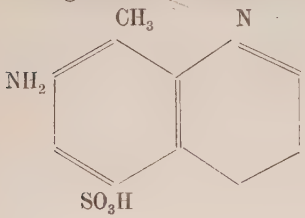
Verhältnismässig am wenigsten von allen Chinolinderivaten sind bisher die Sulfosäuren untersucht, denn wir kennen zwar Bromchinolinsulfosäuren,[1]) auch Methylchinolinsulfosäuren,[2]) aber abgesehen von Dimethylchinolinsulfosäuren[3]) keine Derivate, welche neben der Sulfogruppe noch zwei andere Radikale enthalten, wie z. B. eine Amidomethylchinolinsulfosäure.

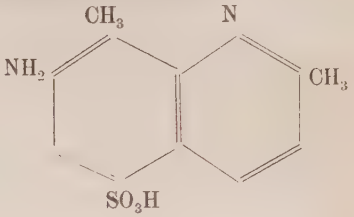
[1]) Lellmann und Lange. B. 20, 3086; Claus. Journ. f. pr. Ch. 37, 258.
[2]) Herzfeld. B. 17, 903; Doebner-von Miller. B. 17, 1703.
[3]) Nölting und Cohn. B. 19, 144; Nölting und Frühling. B. 21, 3156.

Herr Dr. Marckwald veranlasste mich infolge dessen, die aus einer Toluylendiaminsulfosäure der Constitution:



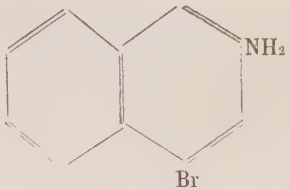
sich ergebenden Chinolin- und Chinaldinsulfosäuren:



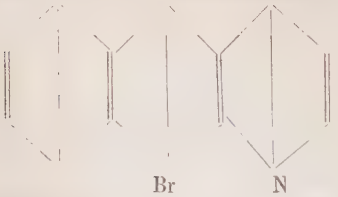


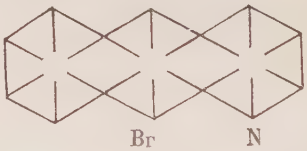
näher zu untersuchen. —

Die Chinolinsynthesen bilden, wie Marckwald[1]) nachgewiesen hat, eine Stütze für die Gültigkeit der Kekulé'schen Benzolformel. So zeigt er am α-β-Bromnaphtylamin[2])



auf welches nach Skraup die Chinolinsynthese angewendet wird, dass beim Gebrauch der Dewar'schen und Baeyer'schen Formel ein Naphtochinolin anthracenartiger Structur erwartet werden muss:

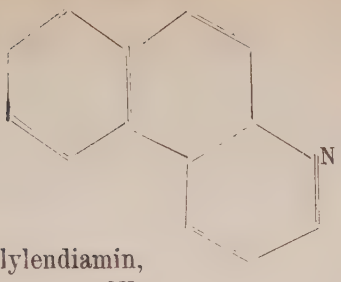




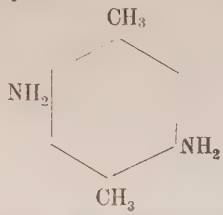
während nach der Kekulé'schen Formel sich nur dann allein eine Chinolinsynthese vollziehen kann, wenn eine Abspaltung des α-Stellung besetzenden Bromatoms erfolgt, wie es bei obiger Synthese auch wirklich geschieht:

---

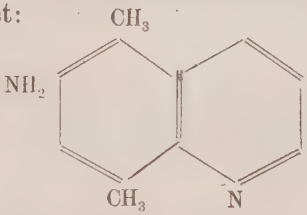
[1]) Marckwald. B. 23, 1015.
[2]) Lellmann und Schmidt. B. 20, 3154.



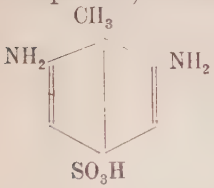
sowie ferner am p-Xylylendiamin,

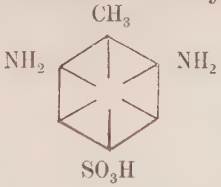


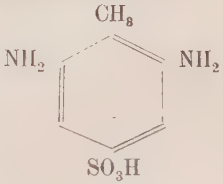
welches bei Anwendung der Skraup'schen Synthese nur ein Amidochinolin bildet:



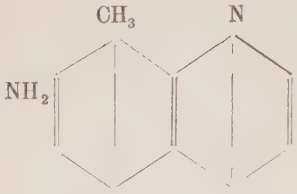
Wende ich diese Schlüsse auf die von mir dargestellten Körper an, so muss ich aus der Toluylendiaminsulfosäure:

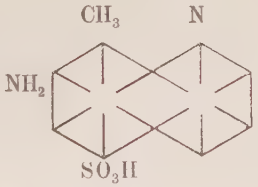


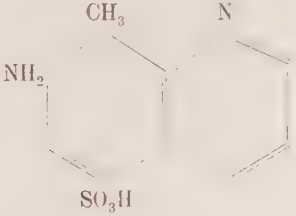




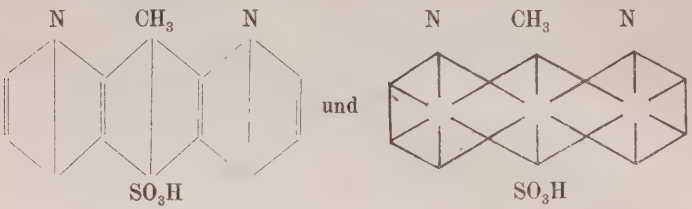
folgende Chinolinsulfosäure erhalten:







Lasse ich auf diese Chinolinsulfosäure nun noch einmal Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure einwirken oder, was dasselbe ist, nehme ich die doppelten Mengen hiervon bei der Synthese mit Toluylendiaminsulfosäure, so müssen nach den ersten Formeln anthracenartig constituierte Körper entstehen:

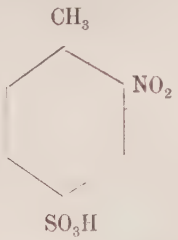


während die Kekulé'sche Formel nur ein solches zulässt unter der Bedingung, dass die Methylgruppe abgespalten wird, da dann erst die doppelte Bindung für einen zweiten Pyridinring frei ist.

Ich erhielt jedoch stets nur eine Amidomethylchinolinsulfosäure, sodass durch diese Untersuchung die Gültigkeit der Kekulé'schen Benzolformel wiederum bestätigt ist.

II. Experimenteller Teil.

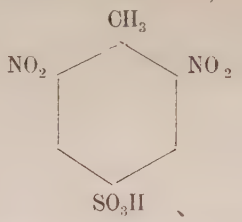
Nachdem Engelhardt und Latschinoff[1]) zuerst die in verschiedenen Mengen bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Toluol entstehenden beiden isomeren Tuluolsulfosäuren durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Kaliumsalze getrennt, und A. Wolkow[2]) dieselben als Para- und Orthosäuren identifiziert hatte, weil die erstere beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd neben Paraoxybenzoesäure ein Parakresol und die andere neben flüssigem Kresol Salicylsäure (d. i. Orthooxybenzoesäure) lieferte, und so festgestellt war, dass vornehmlich Parasäure gebildet wird, fand Beck,[3]) dass diese letztere beim Nitrieren eine Nitrosulfosäure lieferte, welche mit der von Jaworsky[4]) durch Sulfurieren des mit concentrierter Salpetersäure aus Toluol entstehenden Nitrotoluols dargestellten identisch war. Beilstein und Kuhlberg[5]) bewiesen, dass dieser Säure die nebenstehende Formel zukommt:



Indem Schwanert[6]) nun auf diese Parasäure concentrierte Salpetersäure längere Zeit einwirken lässt, gelangt er zu den beiden isomeren Dinitrotoluolsulfosäuren, welche sich mittels der verschiedenen Löslichkeit ihrer Bariumsalze von einander

[1]) Engelhardt und Latschinoff Z. f. Ch. 1869, 617.
[2]) Wolkow. Z. f. Ch. 1870, 321.
[3]) Beck ebd. 1871, 584.
[4]) Jaworsky. ebd. 1865, 222.
[5]) Beilstein und Kuhlberg. A. 155, 8.
[6]) Schwanert. A. 186, 342 ff.

trennen lassen. Bei weitem am schwersten ist das betreffende Salz der von uns gewünschten m-Säure,



in Wasser löslich, sodass wir in dem zuerst aus stark verdünnter Lösung sich ausscheidenden Produkt ein von der isomeren freies Salz haben

Da die von Schwanert angegebene Darstellungsweise sich wesentlich vereinfachen lässt, so verlohnt es sich, näher auf dieselbe einzugehen.

„Wird zu dem erkalteten Gemisch von 200 gr. Toluol und dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure anfangs langsam und tropfenweise, später rascher und in grösserer Menge etwa 1 kgr Salpetersäure von 1,49—1,5 sp. G. gesetzt, und diese Mischung in einer Retorte erhitzt, bis keine roten Dämpfe mehr auftreten, dann das Destillat zurückgegossen, die Mischung so noch 5—6 mal von neuem erhitzt, endlich die überschüssige Salpetersäure möglichst abdestilliert, so sind die Dinitrosulfosäuren gebildet, namentlich wenn nach längerem Sieden die abdestillierte Salpetersäure 1,5 sp. G. besitzt. Die in der Retorte bleibende gelbe Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten in grossen halbkugeligen Drusen und wird zuletzt ganz fest. Mit dem zwölffachen ihres Volumens Wasser übergossen, scheidet sich etwas weisses in seideglänzenden, asbestartigen Nadeln krystallisierendes Dinitrotoluol aus. Es wird abfiltriert, das Filtrat zur Entfernung überschüssiger Salpetersäure ziemlich weit abgedampft, der Rückstand in fünfzehn Teilen Wasser gelöst, $^1/_4$ Teil dieser Lösung mit Bleicarbonat ganz neutralisiert und dann derselbe mit den übrigen $^3/_4$ Teilen vermischt. Die vom ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrierte bleifreie Lösung wird darauf mit einer concentrierten Bariumchloridlösung versetzt und scheidet nun sogleich neben etwas Bariumsulfat krystallinisches Dinitroparasulfotoluolsaures Barium aus, das abfiltriert durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser leicht rein zu erhalten ist. Die von ihm getrennte Mutterlauge giebt

nach dem Concentrieren noch wenig von demselben Salz, schliesslich aber enthält sie nur noch Salzsäure, überschüssig zugesetztes Bariumchlorid und leicht in Wasser lösliches Dinitroorthosulfotoluolsaures Barium. Aus 200 gr Toluol wurden durchschnittlich 330 gr dinitrotoluolsulfosaures Barium gewonnen."

So weit die von Schwanert angegebene Vorschrift.

Die bei weitem umständlichste und zeitraubendste Operation bei dieser Darstellungsweise ist das 5—6 malige Destillieren einer so schweren und unangenehme Dämpfe ausstossenden Flüssigkeit aus einer Retorte; dasselbe lässt sich jedoch leicht dahin abändern, dass man das Gemisch in einem Rundkolben erhitzt, auf welchen man vermittelst eines Asbeststopfens einen Rückflusskühler befestigt. Durch Einsetzen eines gebogenen Kühlrohres lässt sich dann auch leicht das letzte Abdestillieren der Salpetersäure vornehmen, sodass diese Operation innerhalb weniger Stunden beendet werden kann.

Sodann sättigt Schwanert zuerst die überschüssige Schwefelsäure mit Bleicarbonat ab und fällt dann das Bariumsalz durch Bariumchlorid. Wenn man dagegen die wässrige Lösung der Säure bei ca. 40° sofort mit Witherit ($BaCO_3$) absättigt, so kann man auch diese beiden Operationen in eine verschmelzen. Da wir nun im Niederschlage unlösliches Bariumcarbonat und -sulfat und die beiden löslichen Isomeren haben, so erübrigt nur noch, die zähe Masse mit viel Wasser anzusetzen, unter stetem Umrühren Dampf einzuleiten und nach dem Absetzen die klare Lösung abzuheben. Nachdem wir diese Operation 5—6 mal wiederholt haben, sind nur noch Spuren der Sulfosäuren in dem Gemenge nachzuweisen. Der erste Auszug wird nicht eingedampft, sondern die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle werden abgesaugt und gut mit kaltem Wasser gewaschen, während das Filtrat beseitigt wird, da es das leicht lösliche Bariumsalz der Dinitroorthotoluolsulfosäure enthält. Die übrigen Auszüge werden dagegen stark eingedampft, da sie das reine Bariumsalz der Dinitroparatoluolsulfosäure in sich schliessen.

Auf diese Weise gewann ich aus 200 gr Toluol nahezu 400 gr des reinen Bariumsalzes.

Bei dieser Darstellungsweise muss besonders hervorgehoben werden, dass eine Salpetersäure vom sp. G. 1,49 - 1,5, noch besser 1,52, anzuwenden ist, da, wie ein Versuch lehrte, eine

Säure vom sp. G. 1,48 nur eine Nitrogruppe einzuführen imstande ist. Das mit einer solchen Säure erhaltene Bariumsalz schied sich in gelblich weissen Nadeln ab, aus denen man durch Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure leicht die freie Säure erhalten kann. Dieselbe wurde in ammoniakalischer Lösung vermittelst Schwefelwasserstoff reduziert und nach dem Umkrystallisieren analysiert, da sie nicht die Eigenschaften der von Schwanert[1]) dargestellten Diàmidotoluolsulfosäure besass, denn sie war nicht weiss, sondern blieb auch nach mehrfacher Reinigung gelblich gefärbt, auch nicht in Wasser schwer löslich und bildete, was vor allem auffiel, schön krystallisierende Salze

I. 0,2461 gr der bei 120° getrockneten Säure lieferten

0,4070 gr CO_2 = 0,1110 gr C und
0,1117 gr H_2O = 0,0124 gr H.

II. 0,3952 gr der bei 120° getrockneten Säure gaben 26,4 ccm feuchten Stickstoff, bei 750 mm Barometerstand und 16° = 0,03035472 gr Stickstoff.

III. 0,2384 gr der bei 120° getrockneten Säure gaben 0,3024 gr Ba SO_4 = 0,0415 gr S.

	ber.		gef.		
	a	b	I	II	III
C	41,58 %	44,92 %	45,10 %	—	—
H	4,95 %	4,81 %	5,04 %	—	—
N	13,86 %	7,49 %	—	7,68 %	—
S	15,84 %	17,11 %	—	—	17,40 %
O	23,77 %	25,67 %	ber.:	24,78 %	Rest.
	100,00 %	100,00 %	100,00 %		

ber. a auf die Formel $C_7H_{10}N_2SO_3 = C_6H_2.CH_3.(NH_2)_2.SO_3H$.

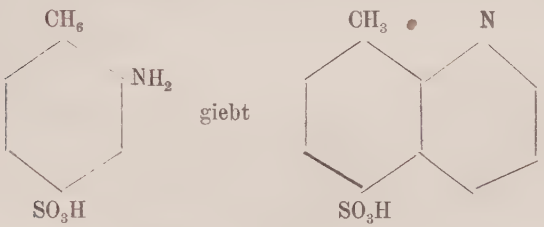
ber. b auf die Formel $C_7H_9NSO_3$.

Die Analyse deutet also auf die Formel $C_7H_9NSO_3$ hin und zeigt, dass die von uns dargestellte Säure nur ein Stickstoffatom enthält. Da dieselbe in Alkohol unlöslich war, ihr Krystallwasser über Schwefel-

[1]) A. Schwanert, 186. 360.

säure verlor und die wässrige Lösung durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt wurde, war kein Zweifel, dass wir es mit der o-Toluidin-p-sulfosäure (CH_3: NH_2: SO_3 H = 1: 2: 4) zu thun hatten, welche durch Reduktion der o-Nitro-p-toluolsulfosäure mit Schwefelammonium von Beilstein und Kuhlberg [1]) und Beck [2]) schon dargestellt und von Herzfeld [3]) und Hayduck [4]) näher beschrieben war. Dieselbe war von Beilstein und Kuhlberg beim Lösen von o-Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure und von Beck beim Nitrieren von p-Toluolsulfosäure, also auf dieselbe Weise wie von mir, erhalten worden, sodass jeder Zweifel an der Constitution ausgeschlossen war.

o-Methyl-ana-chinolinsulfosäure.



Die aus der o-Toluidin-p-sulfosäure sich ergebende o-Methyl-ana-chinolinsulfosäure war schon 1884 von Herzfeld [5]) einmal durch Sulfurieren des o-Toluchinolins, sodann von demselben [3]) aus der obigen Säure nach der Skraup'schen Synthese dargestellt worden. Ich erhielt sie auf die letztere Weise und konnte die Identität nachweisen.

Dieselbe krystallisiert mit zwei Molekülen Wasser: 0,8680 gr der lufttrockenen Säure nahmen bei 110° ab um 0,1206 gr = 13,89 %.

Auf die Formel $C_{10}H_9NSO_3 + 2H_2O$ sind ber. 13,90 %.

Dem von Herzfeld schon dargestellten Barium- und Kaliumsalz füge ich noch einige Salze hinzu. Dieselben wurden von mir durch Kochen der Metallcarbonate mit der wässrigen Lösung der Sulfosäure dargestellt.

---

[1]) Beilstein und Kuhlberg. A. 155, 21.
[2]) Beck, Z. f. Ch. 1869, 211.
[3]) Herzfeld. B. 17, 904.
[4]) Hayduck A. 172, 204; 174, 343. Weckwarth. A. 172, 193.
[5]) Herzfeld. B. 17, 1550.

Das Silbersalz schied sich in gelblichweissen Blättchen aus, welche in Wasser, schwerer in Alkohol löslich sind und sich als sehr lichtempfindlich zeigten, da sie schnell grau wurden.

0,2343 gr des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0769 gr Ag = 32,82 %

Auf die Formel Ag. $C_{10}H_8NSO_3$ sind ber. 32,73 % Ag.

Das Natriumsalz bildet schwach gelb gefärbte, dünne Blättchen; die Mutterlauge scheidet beim Eindampfen dunkelbraune Krystalle aus, welche durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser sich leicht in obiger Form erhalten lassen.

0,6207 gr des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1762 gr Na_2SO_4 = 0,0571 gr Na = 9,20 %.

Auf die Formel Na. $C_{10}H_8NSO_3$ sind ber. 9,39 % Na.

Das Calciumsalz lässt sich nicht zur Krystallisation bringen, sondern hinterlässt beim Eindampfen und Verdunsten im Exsiccator immer einen Syrup.

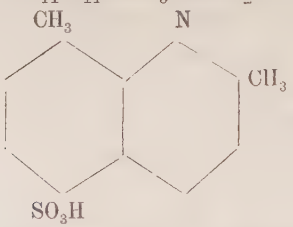
Das Bleisalz bildet gelbe Blättchen, welche in Wasser sehr leicht, schwerer in Alkohol löslich sind.

0,3233 gr des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1543 gr Pb SO_4 = 0,1019 gr Pb = 31,52 % Pb.

Auf die Formel Pb $(C_{10}H_8NSO_3)_2$ sind ber. 31,73 % Pb.

o-Methylchinaldin-ana-sulfosäure.

$C_{11}H_{11}NSO_3 + H_2O$.



2 T. der o-Toluidin-p-sulfosäure werden mit 2 T. concentrierter Salzsäure vom sp. G. 1,19 vermischt und dann 1½ T. Paraldehyd hinzufügt [1]). Die Masse wird auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 3 Stunden hindurch im Sieden erhalten, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, die gebildete Schmiere abfiltriert und mehrere Male ausgekocht. Nachdem nun das Filtrat stark eingeengt ist, muss es im Exsiccator der Krystallisation überlassen werden, da es bei weiterem Eindampfen fast vollkommen verschmiert. Kocht man den Rückstand jedoch mit

[1]) Doebner und von Miller. B. 16, 2465.

Tierkohle, und streicht dann den Brei auf Thon, so erhält man nach nochmaligem Umkrystallisieren prachtvolle, hellgelbe Nadeln, welche sich zu gelbbraunen Krystalldrusen zusammenlagern.

Lässt man eine stark verdünnte Lösung, welche noch nicht mit Tierkohle gekocht ist, an der Luft verdunsten, so scheiden sich an den Wänden des Gefässes zinnoberrote Krystalle ab; die Analyse derselben ergab die obige Chinaldinsulfosäure, welche durch geringe Mengen eines roten Farbstoffes verunreinigt sein musste, eine Erscheinung, welche wir auch bei späteren Chinolin- und Chinaldinsynthesen beobachten werden.

Die Säure ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich; aus der Lösung kommt sie beim Erkalten sofort mit 1 Molekül Krystallwasser wieder heraus: aus der alkoholischen Lösung wird die Säure durch Aether gefällt.

0,2282 gr der lufttrockenen Säure nahmen bei 110° ab um 0,0168 gr = 7,36 %.

Auf die Formel $C_{11}H_{11}NSO_3 + H_2O$ sind ber. 7,06 % H_2O.

3,2578 gr Wasser lösen bei 20° 0,0656 gr der Säure; 1 Teil löst sich mithin bei dieser Temperatur in 50 Teilen Wasser.

I. 0,2672 gr der bei 110° getrockneten Säure gaben 0,5471 gr CO_2 = 0,1492 gr C und 0,1141 gr H_2O = 0,0127 gr H.

II. 0,4333 gr der wasserfreien Säure lieferten 23,0 ccm feuchten Stickstoff bei 762 mm Barometerstand und 16° = 0,0268778 gr Stickstoff.

III. 0,3568 gr der bei 110° getrockneten Säure gaben 0,3488 gr Ba SO_4 = 0,0479 gr S.

	ber.	I.	II.	III.
C	55,70%	55,84%	—	—
H	4,64 „	4,76 „	—	—
N	5,91 „	—	6,20%	—
S	13,50 „	—	—	13,42%
O	20,25 „	—	Rest: 19,78%	
	100,00%		100,00%	

Das Bariumsalz wird durch Kochen der wässrigen Säurelösung mit überschüssigem kohlensauren Baryt und Abfiltrieren

der Lösung erhalten; beim Erkalten scheidet es sich in braunen feinen Nadeln ab, welche sich zu Halbkugeln aneinander lagern. Dieselben sind löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser.

0,4955 gr des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1873 gr

$$Ba\,SO_4 = 0{,}1101 \text{ gr } Ba = 22{,}22\ \%\ Ba.$$

Auf die Formel $Ba\,(C_{11}H_{10}NSO_3)_2$ sind ber. 22,49 % Ba.

Calciumsalz.

Kocht man die Säure mit überschüssigem kohlensauren Kalk und filtriert ab, so scheidet sich beim Erkalten aus der Lösung das Calciumsalz in dunkelgelben, dünnen Blättchen ab, welche kein Krystallwasser enthalten. Dieselben sind in heissem Wasser leicht, schwerer in kaltem löslich.

0,1285 gr des Salzes ergaben 0,0334 gr $CaSO_4$ = 0,0098 gr

$$Ca = 7{,}63\ \%\ Ca.$$

Auf die Formel $Ca\,(C_{11}H_{10}NSO_3)_2$ sind ber. 7,81 % Ca.

Das Silbersalz wurde durch Kochen von kohlensaurem Silber mit der Säurelösung dargestellt und krystallisierte schon aus der heissen Lösung in feinen gelben Nadeln aus, welche ziemlich luftbeständig waren; dampft man dagegen die Mutterlauge ein, so scheiden sich schwarze Blättchen aus, ein Beweis, dass sich das Salz beim Kochen zersetzt.

$$Ag\,(C_{11}H_{10}NSO_3) + H_2O.$$

0,1847 gr des lufttrockenen Salzes nahmen bei 110° gr ab um

$$0{,}0097 \text{ gr} = 5{,}24\ \%$$

Auf obige Formel sind ber: 4,97 % H_2O.

0,1750 gr des bei 110° getrockneten Salzes lieferten

$$0{,}0552 \text{ gr } Ag = 31{,}54\ \%\ Ag.$$

Auf die Formel $Ag.\ C_{11}H_{10}NSO_3$ sind ber. 31,40 % Ag.

Bleisalz.

Kocht man die Säure mit überschüssigem Bleicarbonat und filtriert, so fällt beim Erkalten das Bleisalz in braunen Blättchen aus, welche in Alkohol und kaltem Wasser schwer, leicht dagegen in heissem Wasser löslich sind.

$$Pb\,(C_{11}H_{10}NSO_3)_2 + 4\ H_2O.$$

0,5606 gr der lufttrockenen Substanz nahmen bei 110° ab um 0,0551 gr = 9,83 %. Auf obige Formel sind ber. 9,59 % H_2O.

0,5055 gr des bei 110° getrockneten Salzes gaben

$$0{,}2245 \text{ gr } Pb\,SO_4 = 0{,}1539 \text{ gr } Pb = 30{,}44\ \%\ Pb.$$

Auf die Formel $Pb\,(C_{11}H_{10}NSO_3)_2$ sind ber: 30,49 % Pb.

Natriumsalz.

Kocht man molekulare Mengen der Säure und Natriumcarbonat mit wenig Wasser, so erhält man das Natriumsalz in dünnen gelblich-weissen Blättchen, welche schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind.

$$Na.\ C_{11}H_{10}NSO_3 + H_2O.$$

0, 6127 gr des lufttrockenen Salzes nahmen bei 110° ab um 0,0411 gr = 6,71 %. Auf obige Formel sind ber: 6,50 % H_2O. 0,3522 gr des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0920 gr

$$Na_2SO_4 = 0{,}0298 \text{ gr } Na = 8{,}45\ \%\ Na.$$

Auf die Formel $Na.C_{11}H_{10}NSO_3$ sind ber. 8,68 % Na.

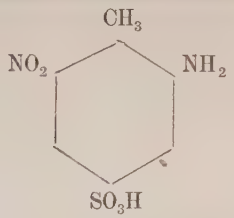
Wie wir oben gesehen, hatten wir mittels einer Salpetersäure vom sp. G. 1,52 das dinitro-p-toluolsulfosaure Barium erhalten. Aus diesem stellt Schwanert auf folgende Weise die Diamidosulfosäure dar: „Das Bariumsalz der Dinitrosäure wird mit heissem Wasser übergossen, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die vom ausgeschiedenen Bariumsulfat abfiltrierte Säurelösung mit Ammoniaklösung in starkem Ueberschuss vermischt und in diese Mischung so lange Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis sie sich dabei nicht mehr erwärmt. Darauf wird die Mischung abgedampft bis das überschüssige Ammoniumhydrosulfid zersetzt ist, der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert und das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich die Diamidosäure als grauweisser Krystallbrei aus: sie wird gesammelt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert. — — —

Eine m-Amidonitro-p-sulfotoluolsäure lässt sich aus der Dinitrosäure durch Behandeln mit Ammoniumsulfid auch bei sorgfältiger Vermeidung einer Erwärmung des Gemisches nicht erhalten; es entsteht auch hierbei stets eine Diamidosäure.“ — —

Mir ist es auf diesem Wege niemals gelungen, die Diamidosäure zu erhalten, sondern ich bekam stets die weiter unten beschriebene Nitroamidosäure. Ein Grund für diese Abweichung konnte trotz mehrfacher Versuche nicht gefunden werden. Die Reduktion geht nach meinen Erfahrungen am besten von statten, wenn man 120—140 gr des Bariumsalzes der Dinitrosäure in ½ l Wasser auflöst, Schwefelsäure und nach dem Abfiltrieren

überschüssiges Ammoniak hinzufügt und unter stetem Erwärmen auf dem Wasserbade Schwefelwasserstoff einleitet.

Nitroamidotoluolsulfosäure.



$C_7H_8N_2SO_5$ M. G. = 232.

Diese Säure ist gelblichweiss gefärbt und krystallisiert in feinen Nadeln, welche in 102 Teilen Wasser von 19° löslich, in Alkohol unlöslich sind; aus heissem Wasser lässt sie sich leicht umkrystallisieren. Sie enthält kein Krystallwasser.

0,4967 gr Wasser von 19° lösten 0,0925 gr der Säure, mithin löst sich ein Teil der Säure bei dieser Temperatur in 102,67 Teilen Wasser.

Die Kohlenwasserstoff-Bestimmung wurde zuerst im offenen Rohr im Sauerstoffstrom vorgenommen und ergab zwar einen richtigen Kohlenstoffgehalt, während Wasserstoff bedeutend zu viel gefunden wurde, da bei der selbst beim langsamsten Anheizen eintretenden Verpuffung ein Teil des gepulverten Kupferoxydes in das Chlorcalciumrohr geschleudert wurde. Die beiden anderen Verbrennungen wurden in der Weise gemacht, dass die Substanz innig mit Kupferoxyd und Bleichromat gemischt im Sauerstoffstrom verbrannt wurde.

I. 0,2524 gr Substanz gaben
0,3371 gr CO_2 = 0,0917 gr C
II. 0,3791 gr Substanz gaben
0,5040 gr CO_2 = 0,1375 gr C und
0,1198 gr H_2O = 0,0133 gr H
III. 0,3541 gr Substanz gaben
0,4722 gr CO_2 = 0,1288 gr C und
0,1181 gr H_2O = 0,0131 gr H.

IV. 0,3411 gr der Säure lieferten 36,5 ccm feuchten Stickstoff bei 755 mm Barometerstand und 17° entsprechend 0,04205895 gr Stickstoff.

V. 0,2463 gr Substanz lieferten 26,4 ccm feuchten Stickstoff bei 759 mm Barometerstand und 18° = 0,03044184 gr Stickstoff.

VI. 0,2537 gr der Säure gaben 0,2528 gr $BaSO_4$=0,0347 gr S.

	ber.	gef.					
	%	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	36,21	36,41 %	36,27 %	36,37 %	—	—	—
H	3,45	—	3,51 „	3,70 %	—	—	—
N	12,07	—	—	—	12,24 %	12,36 %	—
S	13,79	—	—	—	—	—	13,68 %
O	34,48	—	—	—	durchschnittlicher Rest 34,06 %		
	100,00	100,00 %					

Salze.

Es wurde versucht die Salze der Nitroamidosäure durch Kochen der wässrigen Lösung mit den betreffenden Carbonaten darzustellen: in der erhaltenen Lösung liess sich dann wohl das Metall nachweisen, jedoch waren nur geringe Mengen vorhanden, sodass die Säure also Carbonate nur unvollkommen zu zerlegen vermag. Dagegen liessen sich die Salze auf anderem Wege leicht erhalten.

Bariumsalz.

$$Ba\,(C_7H_7N_2SO_5)_2 + 2^1/_2\,H_2O.$$

Dasselbe wurde durch Lösen der Säure in stark verdünntem Ammoniak, Abdampfen des überschüssigen Ammoniak und Zusatz von Bariumchlorid erhalten. Es scheidet sich sofort in hellgelben, schön ausgebildeten Nadeln ab, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, sich dagegen in viel heissem lösen.

0,5132 gr des lufttrockenen Salzes nahmen bei 110° ab um

$$0{,}0371\text{ gr} = 7{,}23\ \%\ H_2O.$$

Auf obige Formel sind ber: 7,00 % H_2O.

0,4551 gr der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,1764 gr $BaSO_4$ = 0,1037 gr Ba = 22,79 % Ba.

Auf die Formel $Ba\,(C_7H_7N_2SO_5)_2$ sind ber: 22,87 % Ba.

Calciumsalz.

Die Säure wurde in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak verdampft und dann das Salz durch Calciumchlorid gefällt. Es bildet hellgelbe, durchsichtige Nadeln, welche sich kreisförmig aneinander lagern: dieselben sind nur in ganz concentrierter Lösung zu erhalten, da das Salz schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist.

0,1547 gr des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0412 gr $CaSO_4$ = 0,0121 gr Ca = 7,82 % Ca.

Auf die Formel $Ca(C_7H_7N_2SO_5)_2$ sind ber: 7,97 % Ca.

Silbersalz

$Ag.\ C_7H_7N_2SO_5 + {}^1/_2\ H_2O.$

Wie oben angegeben auf Zusatz von Silbernitrat in weissen, schön ausgebildeten seidenweichen Nadeln erhalten, welche sich zu halbkugelförmigen Rosetten aneinanderlagern. Kaltes Wasser löst es sehr schwer, mit Leichtigkeit dagegen heisses. Gegen den Einfluss der Luft ist es sehr beständig, so wird es z. B beim Trocknen bei 110° nicht merklich gefärbt. Fügt man dagegen zur heissen Lösung der Säure Silbernitrat, so fällt das Salz als schwarzes Pulver aus, wie es sich auch beim längeren Kochen mit Wasser leicht schwarz färbt.

0,3557 gr des luftrockenen Salzes nahmen bei 110° ab um 0,0091 gr = 2,56 %. Auf obige Formel sind ber. 2,59 % H_2O.

0,2327 gr der bei 110° getrockneten Substanz hinterliessen 0,0736 gr Ag = 31,63 % Ag.

Auf die Formel $Ag.\ C_7H_7N_2SO_5$ sind ber: 31,86 % Ag.

Bleisalz.

Auf analoge Weise wie die vorhergehenden durch Zusatz von Bleinitrat als gelblich braune Nadeln erhalten, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, in viel heissem Wasser dagegen löslich sind.

0,2343 gr des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1058 gr $PbSO_4$ = 0,0722 gr Pb = 30,81 % Pb.

Auf die Formel $Pb\ (C_7H_7N_2SO_5)_2$ sind ber. 30,94 % Pb.

Kaliumsalz.

$K.\ C_7H_7N_2SO_5$ M. G. = 270.

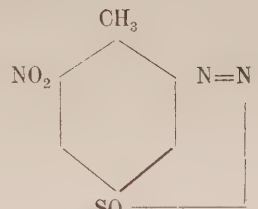
Dasselbe wurde wie oben vermittelst Kaliumchlorid dargestellt. Es fällt schon aus heisser Lösung in hellgelben bis gelbbraunen Blättchen aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind, von viel heissem jedoch gelöst werden. Dasselbe enthält kein Krystallwasser.

0,2489 gr Substanz gaben 0,0792 gr K_2SO_4 = 0,0355 gr K = 14,26 % K.

Auf obige Formel sind ber. 14,44 % K.

Es wurde auch der Versuch gemacht, das Natriumsalz darzustellen, jedoch war dasselbe nicht zur Krystallisation zu bringen.

Diazoverbindung.



$C_7H_5N_3SO_5+2H_2O$ (?)

2,3 gr der Nitrotoluidinsulfosäure wurden in 0,5 gr Natriumhydroxyd (1:10) gelöst (mit Kaliumhydroxyd bildet die Säure, wie wir oben gesehen haben, ein schwer lösliches Salz) und 5 ccm einer 20 % Natriumnitritlösung hinzugefügt. Giesst man nun die klare Lösung in überschüssige Salzsäure vom sp. G. 1,12, so scheidet sich bei gutem Kühlen die Diazoverbindung als rötlich-weisses krystallinisches Produkt aus, welches durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Alkohol bald farblos wird.

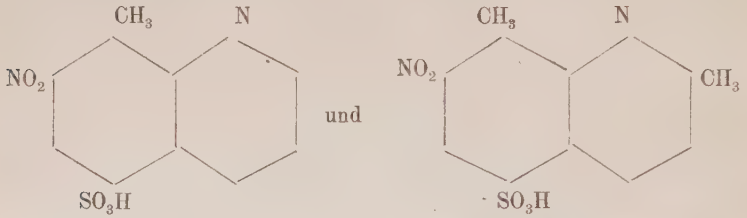
Die Diazoverbindung bildet charakteristische quadratische Täfelchen, welche in Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, in heissem Wasser sich dagegen leicht lösen und glatt beim Abkühlen wieder heraus kommen. Lässt man die Temperatur des Wassers ca. 60° nicht übersteigen, so ist die Stickstoffentwickelung nur eine geringe, bei höherer Temperatur, besonders beim Kochen, nimmt dieselbe jedoch stetig zu, wobei das Salz schnell zersetzt wird.

Wird das trockene Salz auf ca. 100° erhitzt, so verpufft es. Mit alkalischer Resorcinlösung giebt es einen rotbraunen Farbstoff.

0,3879 gr der im Exsiccator getrockneten Substanz lieferten 51,2 ccm feuchten Stickstoff bei 758 mm Barometerstand und 18° = 0,05895680 gr Stickstoff = 15,20 % N.

Ist die oben angegebene Constitution die richtige, was ohne jeden Zweifel der Fall ist, so ergiebt sich aus der Analyse, dass die Diazoverbindung mit 2 Molekülen Wasser krystallisiert. Darauf sind ber. 15,05 % N.

Auch auf die Nitroamidosäure wurde die Skraup'sche Chinolin- und die Doebner- von Miller'sche Chinaldinsynthese angewandt, jedoch ergaben beide trotz wiederholter Versuche nur so geringe Ausbeuten, dass von einer Untersuchung dieser Körper Abstand genommen werden musste. Trotzdem lassen es die bisher mit Nitroamidokörpern gemachten Synthesen als wahrscheinlich erscheinen, dass Körper von der folgenden Constitution entstehen:



Wie wir oben gesehen hatten, war eine vollständige Reduktion der Dinitrotoluolsulfosäure zu Diamidosäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung nicht möglich gewesen, sondern es war immer nur die Nitroamidosäure erhalten worden; es wurde daher der Versuch gemacht, die Reduktion durch ein kräftigeres Mittel zu Ende zu führen.

2 gr Nitroamidosäure wurden mit 5,5 gr concentrierter Salzsäure vom sp. G. 1,19 übergossen und dann allmählich 3,1 gr granuliertes Zinn hinzugefügt: nach einiger Zeit beginnt ohne weiteres Erwärmen eine heftige Reaktion, welche man leicht auf dem Wasserbade in Gang erhalten kann, um eine möglichst schnelle Beendigung derselben herbeizuführen. Das Zinn sowohl wie die Nitroamidosäure lösen sich vollkommen auf, und beim Erkalten krystallisiert das Doppelsalz des salzsauren Salzes der Diamidosulfosäure mit Zinnchlorid in gut ausgebildeten gelblichbraunen Krystallen aus. Dieselben löst man in heissem Wasser auf und fällt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Wegen der grossen Mengen des Zinns ist diese Operation ein sehr langwierige, sodass man gut thut, häufig abzufiltrieren und wieder in der Wärme zu fällen, da sonst der Niederschlag sich zu fest auf das noch nicht zersetzte Zinndoppelsalz lagert, als dass der Schwefelwasserstoff noch einwirken könnte.

Verdampft man nun die klare abfiltrierte Lösung — wegen der Schwerlöslichkeit der Diamidosulfosäure ist mehrmaliges

Auswaschen des Niederschlages mit kochendem Wasser zur Vermeidung beträchtlicher Verluste durchaus notwendig — zur Trockne, so erhält man die Diamidotoluolsulfosäure in den von Schwanert[1]) schon näher beschriebenen Krystallen. Dieselbe ist nach einmaligem Umkrystallisieren rein für die Analyse.

I. 0,2219 gr der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,3367 gr CO_2 = 0,0918 gr C und 0,1003 gr H_2O = 0,0111 gr H.

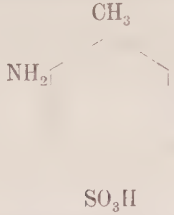
II. 0,2195 gr der bei 110° getrockneten Säure lieferten 27,1 ccm feuchten Stickstoff bei 758 mm Barometerstand und 19° = 0,0310566 gr Stickstoff.

III 0,2439 gr der bei 110° getrockneten Säure ergaben 30,1 ccm feuchten Stickstoff bei 754 mm Barometerstand und 17° = 0,03463607 gr Stickstoff.

IV. 0,3479 gr der bei 110° getrockneten Säure gaben 0,4040 gr $BaSO_4$ = 0,0555 gr S.

	ber.	gef.			
	%	I.	II.	III.	VI.
C	41,58	41,37 %	—	—	—
H	4,95	5,00 %	—	—	—
N	13.86	—	14,15 %	14,20 %	—
S	15,84	—	—	—	15,95 %
O	23,77	durchschnittl. Rest ber. für O: 23,51 %.			
	100,00	100,00 %			

o-Methyl-m-amidochinolin-ana-sulfosäure.



6,5 gr Diamidosulfosäure, 1,8 gr Nitrobenzol 9 gr Glycerin und 7,5 gr concentrierter Schwefelsäure werden in einem ½ l Kolben innig gemischt und auf dem Sandbade am Rückflusskühler allmählich erwärmt. Sobald die Reaktion eintritt, welche sich in heftigem Aufschäumen und schnellem Schwarzwerden der vorher gelben Masse zu erkennen giebt, entfernt

[1]) Schwanert. A. 186, 360

man den Kolben vom Sandbade und erhält später die Masse durch eine kleine Flamme in ganz gelindem Sieden. Je weniger und langsamer man erhitzt, um so besser sind die Ausbeuten: bei starkem Sieden erhielt ich kein Chinolin, da sich die ganze Masse zu einer festen schwarzen Schmiere zusammengeballt hatte.

Zu dem erkalteten Produkt wurden ca. 200 ccm. Wasser gefügt, worauf sich eine hellbraune, amorphe Masse ausschied, welche zum grössten Teil aus der von uns darzustellenden Chinolinsulfosäure besteht. Um sie zu reinigen, filtriert man sie von der Flüssigkeit ab und krystallisiert sie mehrmals aus heissem Wasser um; kocht man sie zuletzt noch mit Tierkohle, so erhält man ein zur Analyse fertiges Produkt. Die beste Ausbeute betrug 3,3 gr.

Die o-Methyl-m-amidochinolin-ana-sulfosäure krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser in gelbroten Nadeln, welche sich bei ca. 130° zinnoberrot färben. Dieselbe ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter dagegen in heissem, sodass man sie leicht umkrystallisieren kann. Sie ist fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem Alkohol.

Die Säure giebt mit Eisenchloridlösung in der Kälte keine Färbung, beim Erhitzen wird die Lösung jedoch tief dunkelbraun.

0,0098 der bei 110° getrockneten Substanz gebrauchen zu ihrer Lösung 2,7650 gr Wasser von 18°, mithin löst sich bei dieser Temperatur 1 Teil der Säure in 282 Teilen Wasser

0,3637 gr der lufttrockenen Säure nahmen bei 110° ab um 0,0259 gr = 7,12%.

Auf die Formel $C_{10}H_{10}N_2SO_3+H_2O$ sind ber. 7,03% H_2O.

I. 0,2813 gr. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,5185 gr CO_2 = 0,1414 gr C und 0,1133 gr H_2O = 0,0126 gr H.

II. 0,2332 gr der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,4333 gr CO_2 = 0,1182 gr C und 0,0902 gr H_2O = 0,0100 gr H.

III. 0,2312 gr. der bei 110° getrockneten Säure lieferten 23,0 ccm feuchten Stickstoff bei 762 mm Barometerstand und 16° = 0,0268778 gr Stickstoff.

IV. 0,1851 gr der bei 110° getrockneten Säure ergaben 0,1775 gr Ba SO_4 = 0,0244 gr. S.

V. 0,1493 gr der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,1451 gr Ba SO_4 = 0,0199 gr S.

VI. 0,3338 gr der bei 110° getrockneten Säure lieferten 34,5 ccm feuchten Stickstoff bei 755 mm Barometerstand und 17° = 0,03975435 gr. Stickstoff.

	ber.	gef.					
	%	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	50,42	50,27 %	50,69 %	—	—	—	—
H	4,20	4,48 %	4,29 %	—	—	—	—
N	11,76	—	—	11,62 %	—	—	11,91 %
S	13,45	—	—	—	13,18 %	13,33 %	—
O	20,17	—	Durchschnittl. Rest ber. für O: 20,12 %				
	100,00	100,00 %					

Salze.

Durch Kochen der wässrigen Säurelösung mit den Metallcarbonaten liessen sich die Salze nicht erhalten: es trat zwar eine Kohlensäureentwickelung ein, ein Beweis dafür, dass die Salze gebildet wurden, aber trotzdem waren nur Spuren des Metalls in der Lösung nachzuweisen.

Bariumsalz.

$$Ba\,(C_{10}H_9N_2SO_3)_2 + 2\,H_2O.$$

Man löst die Chinolinsulfosäure in Wasser auf, setzt Ammoniak und nach dem Verdampfen des überschüssigen Ammoniak die berechnete Menge einer concentrierten Bariumchloridlösung hinzu. Im Exsiccator kommt dann das Bariumsalz in gelben lehmfarbigen Krystallen heraus, welche in Wasser leicht löslich sind, sich beim Kochen jedoch zersetzen.

0,5252 gr des lufttrokenen Salzes nahmen bei 115° ab um 0,0297 gr. = 5,65 % H_2O.

Auf obige Formel sind ber. 5,56 % H_2O.

0,4955 gr der bei 115° getrockneten Substanz gaben 0,1873 gr Ba SO_4 = 0,1101 gr Ba = 22,22 % Ba.

Auf die Formel Ba $(C_{10}H_9N_2SO_3)_2$ sind ber. 22,42 % Ba.

Calciumsalz.

Dem Bariumsalz analog wurde durch Zusatz von Calciumchlorid das Calciumsalz in gelben durchsichtigen Nadeln erhalten,

welche jedoch nur sehr schwer zur Krystallisation zu bringen waren. Dasselbe wird von kaltem Wasser gelöst, von heissem zersetzt.

0,2312 gr des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0596 gr

$$CaSO_4 = 0{,}0175 \text{ gr } Ca = 7{,}57\% \text{ Ca.}$$

Auf die Formel $Ca(C_{10}H_9N_2SO_3)_2$ sind ber. 7,78 % Ca.

Silbersalz.

$$Ag(C_{10}H_9N_2SO_3) + 2H_2O.$$

Das Silbersalz wurde durch Zusatz von Silbernitrat zur neutralen Ammoniaklösung der Säure in gelben Krystallen erhalten, welche sich an der Luft schnell braun färben und beim Kochen mit Wasser sich unter Schwarzfärbung teilweise zersetzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

0,2540 gr des lufttrockenen Salzes nahmen bei 110° ab um

$$0{,}0236 \text{ gr} = 9{,}29\%.$$

Auf obige Formel sind ber. 9,18% H_2O

0,2304 gr des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0715 gr

$$Ag = 31{,}03\% \text{ Ag.}$$

Auf die Formel $Ag.C_{10}H_9N_2SO_3$ sind ber. 31,30% Ag.

Kaliumsalz.

Bei Zusatz von Kaliumchlorid zur hellgefärbten neutralen Ammoniaklösung der Säure trat zwar eine Dunkelfärbung ein, ein Zeichen, dass die Lösung zersetzt wurde, jedoch war Krystallisation nicht zu erreichen.

Natriumsalz.

Das Natriumsalz dagegen schied sich aus concentrierten Lösungen auf Zusatz von Natriumchlorid sofort in schönen langen hellgelben Nadeln aus, welche in kaltem Wasser leicht, schwerer in Alkohol löslich sind. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

0,2131 gr des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0596 gr

$$Na_2SO_4 = 0{,}0193 \text{ gr } Na = 9{,}06\% \text{ Na.}$$

Auf die Formel $Na.C_{10}H_9N_2SO_3$ sind ber. 8,85% Na.

Kupfersalz.

$$Cu(C_{10}H_9N_2SO_3)_2 + H_2O.$$

Setzt man zur neutralen Lösung der Säure in Ammoniak Kupferchlorid, so fällt das Kupfersalz von obiger Formel in

hellgelben, etwas ins grünliche überspielenden Nadeln, welche sich zu Strahlenbündeln aneinanderlagern. Dieselben sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem löslich.

0,2865 gr des lufttrockenen Salzes nahmen bei 110° ab um

0,0096 gr = 3,35%.

Auf obige Formel sind ber. 3,24% H_2O.

0,2769 gr des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0402 gr

CuO = 0,0321 gr Cu = 11,59% Cu.

Auf die Formel $Cu(C_{10}H_9N_2SO_3)_2$ sind ber. 11,81% Cu.

Zinksalz.

In analoger Weise wurde durch Zinksulfat das Zinksalz gefällt. Dasselbe bildet braune Krystalle, welche in kaltem Wasser unlöslich sind und von heissem auch nur wenig gelöst werden. Die Analysen ergaben nicht den auf die Formel berechneten Zinkgehalt, stimmten aber auch unter einander nicht überein, sodass das Salz als unrein angesehen werden muss; durch Umkrystallisieren und Auswaschen mit viel Wasser liess es sich auch nicht reinigen. Wurde es mit Wasser längere Zeit gekocht, so trat Zersetzung ein.

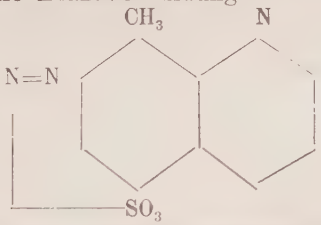
0,1955 gr des lufttrockenen Salzes nahmen bei 110° ab um

0,0215 gr = 11,00% H_2O.

Diazoverbindung.

$C_{10}H_7N_3SO_3 + 2H_2O$(?).

Zur Darstellung wurden 2,4 gr der m-Amido-o-methyl chinolin-ana-sulfosäure in 0,6 gr Kaliumhydroxyd (1 : 10) gelöst und zu der klaren Lösung 5 ccm einer 20% Kaliumnitritlösung gesetzt. Diese Mischung lässt man unter beständiger Eiskühlung in überschüssige Salzsäure vom sp. G. 1,19 tropfen, wobei sich sofort die Diazoverbindung



in gelbbraunen, charakteristsich quadratischen Täfelchen ausscheidet, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind, in heissem sich jedoch etwas lösen. Es genügt zur vollständigen Reinigung, das Salz mit absolutem Alkohol, in welchem es unlöslich ist, und kaltem Wasser auszuwaschen.

Diese Verbindung ist ebenso wie die der Nitrotoluidinsulfosäure äusserst beständig, denn erst nach längerem Kochen tritt eine bemerkenswerte Stickstoffentwickelung ein; kühlt man dann sofort ab, so scheidet sich das Salz wieder in den oben beschriebenen Täfelchen ab.

Mit alkalischer Resorcinlösung erhält man eine Orange-Rotfärbung.

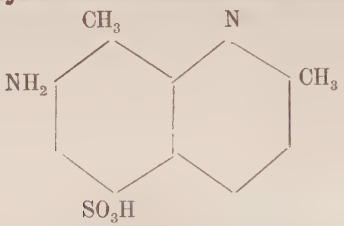
0,2660 gr der im Exsiccator getrockneten Substanz lieferten 34.2 ccm feuchten Stickstoff bei 763 mm Barometerstand und 18^0 = 0,03964806 gr Stickstoff = 14,91%.

Da der Krystallwassergehalt wegen der grossen Zersetzlichkeit nicht festgestellt werden konnte, musste sich derselbe aus der Analyse ergeben. Auf 2 Moleküle Krystallwasser sind berechnet 14,74% N.

o-Methyl-m-amido-α-methylchinolin-ana-sulfosäure

oder

o-Methyl-m-amidochinaldin-ana-sulfosäure.



$C_{11}H_{12}N_2SO_3 + 2H_2O$.

Die Synthese wurde nach dem Doebner- von Miller'schen Verfahren ausgeführt.

Man übergiesst 6,4 gr fein gepulverter Diamidosäure in einem 1/4l-Kolben mit 6 gr Salzsäure vom sp. G. 1,12 — eine stärkere Salzsäure verschlechtert bedeutend die Ausbeute — und fügt 4,5 gr Paraldehyd hinzu: durch kräftiges Umschütteln mengt man das Ganze gut durcheinander. Nachdem die Masse drei Stunden hindurch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt ist, wobei zuerst ein heftiges Sieden des Paraldehyds eintritt, dann aber die gelbe Masse schnell dunkelbraun wird und leicht siedet, übergiesst man die erkaltete zähe Flüssigkeit mit ca. 200 ccm Wasser und filtriert den sich ausscheidenden roten amorphen Körper ab. Das Filtrat enhält nur Spuren der Chinaldinsulfosäure, der Rückstand dagegen bedarf nur der Reinigung, um ein zur Analyse fertiges Produkt zu geben. Zu

diesem Zwecke kocht man ihn mehrmals mit Wasser aus und behandelt ihn schliesslich mit Tierkohle. Wir beobachten hier dieselbe Erscheinung wie bei der o-Methylchinaldin-ana-sulfosäure, dass zuerst ein zinnoberroter Körper auskrystallisiert, welcher erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren schöne, derbe, hellgelbe, sich kreisförmig aneinander lagernde Nadeln liefert. Diese sind sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und fast unlöslich in Alkohol.

Die Säure giebt mit Eisenchloridlösung in der Kälte keine Färbung, beim Erwärmen wird die Lösung jedoch tief braun.

0,9027 gr des lufttrockenen Körpers nahmen bei 110° ab um

0,1158 gr = 12,83%.

Auf obige Formel sind ber. 12,50% H_2O.

10,7904 gr Wasser von 18° lösten 0,0083 gr der Säure, mithin löst sich bei dieser Temperatur 1 Teil in 1300 Teilen Wasser.

I. 0,2861 gr der bei 110° getrockneten Substanz gaben
0,5482 gr CO_2 = 0,1495 gr C und
0,1324 gr H_2O = 0,0147 gr H.

II. 0,3134 gr der bei 110° getrockneten Substanz gaben
0,6002 gr CO_2 = 0,1637 gr C und
0,1354 gr H_2O = 0,0150 gr H.

III. 0,3676 gr der bei 110° getrockneten Säure gaben 36,8 ccm feuchten Stickstoff bei 747 mm Barometerstand und 18° = 0,04174595 gr Stickstoff.

IV. 0,2984 gr der bei 110° getrockneten Säure lieferten 29,4 ccm feuchten Stickstoff bei 754 mm Barometerstand und 19° = 0,03348012 gr Stickstoff.

V. 0,1877 gr der bei 110° getrockneten Säure gaben 0,1762 gr $BaSO_4$ = 0,0242 gr S.

VI. 0,3571 gr der bei 110° getrockneten Säure gaben 0,3371 gr $BaSO_4$ = 0,0463 gr S.

	ber.	gef.					
	%	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	52,38	52,25 %	52,23 %	—	—	—	—
H	4,76	5,14 %	4,79 %	—	—	—	—
N	11,11	—	—	11,36 %	11,22 %	—	—
S	12,70	—	—	—	—	12,89 %	12,96 %
O	19,05	—	—	Durchschnittl. Rest ber. für O: 18,59 %			
	100,00	100,00 %					

Salze.

Es wurde versucht, die Salze dieser Säure durch Kochen der wässrigen Lösung mit Metallcarbonaten darzustellen, jedoch liessen sich in dem sich ausscheidenden und durch Umkrystallisieren gereinigten Produkt nur Spuren des Metalls nachweisen; wir hatten also zum grössten Teil unveränderte Säure. Mithin verhält sich dieselbe in dieser Beziehung ebenso wie die Nitroamidosulfosäure und die o-Methyl-m-amidochinolin-anasulfosäure.

Bariumsalz.

$$Ba(C_{11}H_{11}N_2SO_3)_2 + 4H_2O.$$

0,6 gr der Säure wurden auf Zusatz von 1 ccm Ammoniak (1 : 9) in Wasser gelöst, das überschüssige Ammoniak verdampft und zur erkalteten Flüssigkeit 2 ccm einer concentrierten Bariumchloridlösung (3 : 10) gesetzt. Das Bariumsalz fällt sofort in feinen weissen Nadeln aus, welche in kaltem Wasser sowohl wie in heissem sehr schwer löslich sind, auch von Alkohol nicht gelöst werden. Zur Reinigung genügt es, das Salz mit heissem Wasser und Alkohol auszuwaschen.

0,4424 gr des lufttrockenen Salzes nahmen bei 110° ab um

0,0456 gr = 10,31%

Auf obige Formel sind ber. 10,12% H_2O.

0,2668 gr. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0956 gr

$BaSO_4$ = 0,0562 gr Ba = 21,06%.

Auf die Formel $Ba(C_{11}H_{11}N_2SO_3)_2$ sind ber. 21,44% Ba.

Calciumsalz.

Anf analoge Weise durch Zusatz einer concentrierten Calciumchloridlösung in Form von quadratischen und vieleckigen Täfelchen erhalten, welche sich zu compakten Massen aneinander lagern. Dieselben sind in kaltem sowohl wie in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich, werden aber durch Auswaschen mit Wasser und Alkohol leicht rein erhalten.

0,1285 gr des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0323 gr

$CaSO_4$ = 0,0095 gr Ca = 7,39% Ca.

Auf die Formel $Ca(C_{11}H_{11}N_2SO_3)_2$ sind ber. 7,38% Ca.

Silbersalz.

$$Ag\,C_{11}H_{11}N_2SO_3.$$

Durch Zusatz von Silbernitrat zur neutralen Ammoniaklösung der Säure in feinen hellgelben Nadeln erhalten, welche

in kaltem Wasser fast unlöslich sind, sich in heissem dagegen lösen. Das Salz ist ziemlich beständig, denn erst bei längerem Kochen mit Wasser färbt es sich schwarz; dasselbe enthält kein Krystallwasser.

0,1750 gr Substanz gaben 0,0527 gr Ag = 30,11% Ag.
Auf obige Formel sind ber. 30,08 % Ag.

Kaliumsalz.

0,6 gr der Säure wurden in 10 ccm Wasser unter Zusatz von $^1/_2$ ccm Ammoniak (1:9) gelöst, das überschüssige Ammoniak verdampft und zu der erkalteten Lösung $^1/_2$ ccm Kaliumchloridlösung (3:10) gefügt. Die Krystallisation muss man durch Reiben einleiten, da beim Verdunsten im Exsiccator die Lösung nicht zum Krystallisieren zu bringen ist, sondern immer nur einen Syrup hinterlässt. Gelblich braun gefärte Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, von Alkohol aber nicht gelöst werden. Zur Reinigung des Salzes genügt Auswaschen mit absolutem Alkohol.

0,3375 gr der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,1017 gr K_2SO_4 = 0,0456 gr K = 13,51 % K.
Auf die Formel $K.C_{11}H_{11}N_2SO_3$ sind ber: 13,45 % K.

Natriumsalz.

Auf dieselbe Weise wie das Kaliumsalz mittels einer concentrierten Natriumchloridlösung in hellgelben Prismen erhalten, welche in kaltem Wasser löslich sind, beim Kochen mit Wasser sich jedoch zersetzen. Dasselbe krystallisiert bedeutend leichter wie das Kaliumsalz und lässt sich schon durch Verdunsten im Exsiccator in der oben angegebenen Krystallform erhalten.

0,2638 gr der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,0712 gr Na_2SO_4 = 0,0231 gr Na = 8,72 % Na.

Auf die Formel $Na.C_{11}H_{11}N_2SO_3$ sind ber: 8,39 % Na.

Bleisalz.

$$Pb\,(C_{11}H_{11}N_2SO_3)_2.$$

Setzt man zu der erkalteten Lösung der Säure in Ammoniak nach dem Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks die berechnete Menge einer concentrierten Bleinitratlösung, so fällt das Bleisalz sofort in hellgelben, schwach rötlichen Prismen aus, welche kein Krystallwasser enthalten. Dieselben sind in

kaltem und heissem Wasser sowie in Alkohol schwer löslich, lassen sich aber durch Auswaschen mit dieser Flüssigkeit rein erhalten.

0,2038 gr Substanz gaben 0,0907 gr Pb SO_4 = 0,0599 gr Pb = 29,39 % Pb.

Auf obige Formel sind ber. 29,14 % Pb.

Kupfersalz.

$$Cu\ (C_{11}H_{11}N_2SO_3)_2 + H_2O.$$

Auf analoge Weise wie das Bleisalz durch Fällen mit Kupferchloridlösung in Form von grünlich-weissen Blättchen erhalten, welche mit einem Molekül Wasser krystallisieren. Dieselben sind unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, etwas löslich in heissem Wasser, beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

0,2112 gr des lufttrockenen Salzes nahmen bei 110° ab um 0,0071 gr = 3,36 %. Auf obige Formel sind ber: 3,08 % H_2O.

0,2041 gr des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0292 gr Cu O = 0,0233 gr Cu = 11,42 % Cu.

Auf die Formel $Cu\ (C_{11}H_{11}N_2SO_3)_2$ sind ber: 11,23 % Cu.

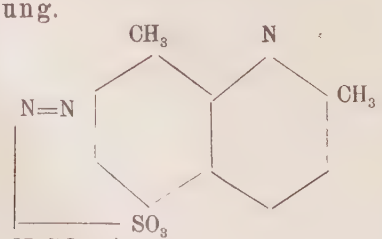
Zinksalz.

Fügt man zu einer in obiger Weise behandelten Säurelösung eine concentrierte Zinksulfatlösung, so scheiden sich gelb-orange derbe Krystalle ab, welche in kaltem Wasser sowie in Alkohol unlöslich sind, sich in kochendem Wasser jedoch etwas lösen.

Trotz längeren Auswaschens mit Wasser und Alkohol liess sich ein bestimmter Zinkgehalt nicht ermitteln, sodass auch dies Salz, wie das Zinksalz der o-Methyl-m-amidochinolin-ana-sulfosäure durch Auswaschen allein nicht rein zu erhalten ist.

0,2284 gr des lufttrockenen Salzes nahmen bei 110° ab um 0,0180 gr = 7,88 % H_2O.

Diazoverbindung.



$C_{11}H_9N_3SO_3 + H_2O$ (bezw. + 2 H_2O) (?)

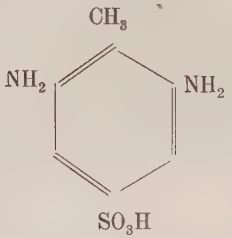
2,5 gr der o-Methyl-m-amidochinaldin-ana-sulfosäure wurden in 0,6 gr Kaliumoxyd (1:10) gelöst und zu der klaren Flüssigkeit 5 ccm Natriumnitritlösung (20 %) gefügt. Giesst man nun dies Gemenge in überschüssige Salzsäure vom sp. G. 1,19, so tritt sofort eine starke Stickstoffentwickelung ein, welche man durch stetiges Abkühlen zu verhindern suchen muss. In diesem Falle aber kommt man mit Eis allein nicht zum Ziele, sondern man muss sich eine Kältemischung herstellen und den Process in dieser vornehmen. Es scheiden sich dann sofort rötlich braune Blättchen ab, welche in kaltem Wasser löslich sind, von Alkohol aber nicht gelöst werden, sodass man gut thut, zur alkalischen Lösung der Säure Alkohol hinzuzugeben. Um die beim Steigen der Temperatur schnell wieder eintretende Zersetzung zu vermeiden, muss man sofort das sich ausscheidende Produkt absaugen und nach dem Auswaschen mit wenig Wasser und Alkohol im Exsiccator trocknen.

0,2467 gr dieser Substanz gaben 31,4 ccm feuchten Stickstoff bei 749 mm Barometerstand und 18^0 = 0,03571750 gr Stickstoff = 14,45 % N.

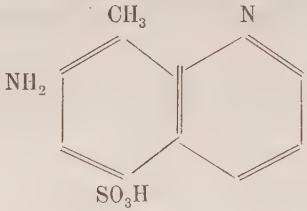
In diesem Falle giebt uns die Analyse über den Krystallwassergehalt keinen sicheren Aufschluss, da die Differenz zwischen einem und zwei Molekülen Wasser eine zu geringe ist, und unser Resultat in der Mitte zwischen beiden liegt.

Auf 1 Molekül Wasser sind ber: 14,95 %, auf 2 Moleküle 14,05 % Stickstoff.

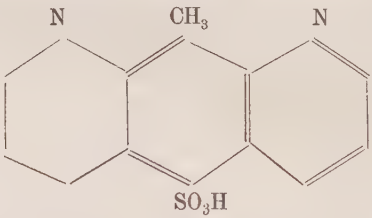
Wie wir in der Einleitung dargethan haben, können wir ausgehend von einer Diamidosulfosäure der Constitution:



zwar zur entsprechenden Chinolinsulfosäure:



aber nicht zu einer anthracenartig constituierten gelangen:



Wird diese Voraussetzung durch den Versuch bestätigt, so haben wir einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Kekulé'schen Benzolformel. Zu diesem Zwecke liess ich auf 6,5 gr Diamidosäure, 3,6 gr Nitrobenzol, 18 gr Glyzerin und 15 gr concentrierte Schwefelsäure — also die doppelten Mengen wie bei der Chinolinsynthese — einwirken und behandelte das Endprodukt, wie es bei der auf analoge Weise gewonnenen Chinolinsulfosäure angegeben ist. Ich erhielt gelbrote Nadeln, welche ein Molekül Krystallwasser in sich schlossen und in ihrem sonstigen Verhalten ganz der m-Amido-o-methylchinolin-ana-sulfosäure entsprachen.

0,4347 gr der lufttrockenen Säure nahmen bei 110° ab um 0,0311 gr = 7,15 %. 0,2427 gr der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,4471 gr CO_2 = 0,1220 gr C und 0,0957 gr H_2O = 0,0106 gr H.

ber. a auf Chinolinsulfosäure.

ber. b auf die Sulfosäure anthracenartiger Structur.

	ber. a	ber. b	gef.
H_2O	7,03 %	6,16 %	7,15 %
C	50,42 „	56,93 „	50,27 „
H	4,20 „	3,65 „	4,35 „

Wir haben mithin in diesem Versuche eine Bestätigung der Kekulé'schen Benzolformel.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Königl. Landwirtschaftlichen Hochschule begonnen und im II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin zu Ende geführt. Dem Leiter desselben, Herrn Geh. Rat Professor Dr. Landolt, sowie Herrn Dr. Marckwald, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, bin ich für die Teilnahme und die gütige Unterstützung, welche sie stets mir haben zu teil werden lassen, zu besonderem Danke verpflichtet.

Thesen.

I.

Prout's Hypothese ist unbegründet.

II.

Der älteren Anschauung über den Verlauf des Bleikammer-Prozesses ist vor der neuaufgestellten Theorie Raschig's der Vorzug zu geben.

III.

Die Victor Meyer'sche Ansicht über die Stereochemie des Stickstoffes ist derjenigen von Hantzsch und Werner vorzuziehen.

Vita.

Natus sum Ludovicus Berndt Pasewalcensis anno h. s. LXVI die XX m. Augusti patre Ferdinando, quem jam defunctum valde lugeo, matre Augusta e gente Kleinsorge, quam vivam magnopere veneror.

Fidei addictus sum evangelicae. Primis litterarum elementis imbutus Pasewalci in schola, quae appellatur „Höhere Stadtschule", a vere anni h. s. LXXXI Stargardi gymnasium frequentavi, quod dicitur „Königliches und Gröning'sches". Inde testimonio maturitatis exornatus mense Octobri anni h. s. LXXXVI numero civium academicorum universitatis Berolinensis adscriptus sum, ubi studiis me dedi rerum naturalium, praecipue chemicarum. Ter senis mensibus peractis studia in universitate Ludovica-Maximiliana per sex menses persecutus sum. Unde mense Octobri a. h. s. LXXXIX Berolinum reversus usque ad hunc diem studiis philosophicis et chemicis usus sum.

Praeceptores mihi fuerunt: Claisen, Dambach, Dilthey, Freund, Friedheim, Gabriel, Hirschwald, de Hofmann(†), Jessen, Krabbe, Landolt, Liebermann, Marckwald, Ranke, Reissert, Sell, Tiemann.

Quibus viris omnibus bene de me meritis, inprimis autem viris doctissimis H. Landolt et W. Marckwald gratias ago quam maximas.